

**CORROSIÓN DE ACEROS INOXIDABLES Y GALVANIZADOS  
DE ALTA RESISTENCIA, COMO ALTERNATIVA A LOS  
ACEROS CONVENCIONALES DE PRETENSADO.**

**Francisco Javier Recio Cortés.**

**Tesis Doctoral 2010.**

**Directora: M<sup>a</sup> Cruz Alonso Alonso.**

**Co-directora: Pilar Herrasti González.**

## **Resumen.**

La presente tesis doctoral aborda el estudio del comportamiento frente a la corrosión de dos aceros de alta resistencia planteados como alternativa a los aceros convencionales de pretensado: 1) Acero inoxidable de alta resistencia, tipo 1.4436 (316L), y 2) Acero galvanizado de alta resistencia con dos espesores de recubrimiento.

En una primera fase se ha realizado un estudio exhaustivo dirigido a conocer los parámetros que afectan al proceso de pasivación y a la resistencia frente a la corrosión por picadura en medios alcalinos que simulan la fase acuosa del hormigón, contaminados con distintas adiciones de ión cloruro. El estudio se abordó a partir del uso de diversas técnicas electroquímicas, como voltametría cíclica, resistencia a la polarización y análisis de ruido electroquímico. Entre los parámetros estudiados se ha considerado la influencia de la variación de la temperatura y del estado tensional de los aceros.

Los estudios de pasivación permiten concluir que el acero convencional e inoxidable permanecen pasivos en todo el rango de pH estudiado, presentando su capa pasiva un comportamiento es asimilable al de un semiconductor cuya respuesta varía en función de las condiciones de formación, pH y temperatura. El acero galvanizado por el contrario, sólo alcanza un estado de pasividad cuando hay presente una suficiente concentración de calcio en disolución.

Respecto a la resistencia frente a la corrosión causada por los cloruros, ambos tipos de acero, inoxidable y galvanizados de alta resistencia, han demostrado aportar una elevada resistencia a la acción de ataque localizado del ión cloruro, mucho mayor que los aceros convencionales de pretensado. Este hecho ha sido posible detectarlo mediante la evaluación del daño generado durante el proceso de picadura en los aceros, calculando la carga electroquímica generada en los procesos de corrosión, que ha resultado ser más precisa que los métodos convencionales de estudio de los potenciales de picadura y repasivación habituales. El aumento de la temperatura, el estado tensional

y la disminución de la alcalinidad del medio contribuyen a incrementar la susceptibilidad de sufrir procesos de picadura en ambos tipos de aceros.

En una segunda fase se han abordado los riesgos específicos que pueden sufrir los aceros de alta resistencia con vías a su empleo en estructuras pretensadas sometidos a estados tensionales propios de las cargas de servicio, como el proceso de fragilización por hidrógeno (FH) y el fenómeno de corrosión bajo tensión (CBT). Para el estudio se recurrió al empleo combinado de técnicas electroquímicas junto con ensayos de tracción.

Los aceros galvanizados de alta resistencia han manifestado riesgo de sufrir procesos de FH cuando se encuentran expuestos a medios altamente alcalinos en los que durante el proceso de pasivación se produce un consumo superior al 40% del recubrimiento galvanizado que actúa como una barrera a la difusión del hidrógeno. El acero inoxidable de alta resistencia estudiado es poco sensible a la FH. Sin embargo, cuando se producen picaduras de cierta intensidad en presencia de cloruros y bajo la acción de una carga mecánica puede producirse fragilización en el acero, asociado a procesos de CBT. El daño necesario para que se desarrolle CBT ha permitido estimar que es necesario que el sistema desarrolle una carga electroquímica entre  $10\text{-}80\text{C}/\text{cm}^2$  para este tipo de acero.

<b>I. INTRODUCCIÓN.</b>	<b>6</b>
<b>I.1. Armaduras de acero en hormigón.</b>	<b>6</b>
I.1.1. Pasivación de armaduras.	7
I.1.2. Corrosión de armaduras.	8
I.1.3. Aceros convencionales de pretensado.	13
I.1.4. Durabilidad de las estructuras pretensadas.	15
I.1.5. Métodos evaluación de los procesos de Corrosión Bajo Tensión.	17
I.1.6. Métodos de protección para estructuras pretensadas.	19
<b>I.2. Acero Inoxidable de alta resistencia.</b>	<b>20</b>
I.2.1. Introducción.	20
I.2.2. Tipos de aceros Inoxidables.	21
I.2.3. Propiedades mecánicas de los aceros Inoxidables.	24
I.2.4. Corrosión de los aceros Inoxidables como armaduras.	25
I.2.5. Aceros Inoxidables de alta resistencia.	27
I.2.6. Corrosión de los aceros Inoxidables de alta resistencia.	29
<b>I.3. Acero Galvanizado para pretensado.</b>	<b>31</b>
I.3.1. Introducción.	31
I.3.2. Comportamiento Electroquímico del Zn en hormigón.	33
I.3.3. Pasivación del acero galvanizado en medios alcalinos.	34
I.3.4. Comportamiento del acero Galvanizado en medios alcalinos clorurados.	35
I.3.5. Etapa de evolución de Hidrógeno del acero Galvanizado en medio alcalino.	36
<b>II. OBJETIVOS.</b>	<b>39</b>
<b>III. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>41</b>
<b>III.1. Materiales. Procedencia, composición química, microestructura y propiedades mecánicas.</b>	<b>41</b>
<b>III.2. Ensayos de corrosión.</b>	<b>44</b>
III.2.1. Preparación de muestras.	44
III.2.1.1. Aceros de alta resistencia sin someter a tensión.	45
III.2.1.1. Aceros de alta resistencia sometidos a tensión.	45
III.2.2. Medios agresivos.	46



III.2.2.1. Disoluciones en ensayos de corrosión sin tensión. ....	46
III.2.2.1. Disoluciones en ensayos de corrosión con tensión. ....	47
III.2.3. Celda electroquímica. ....	47
III.2.3.1. Celda de electroquímica en ensayos sin tensión. ....	48
III.2.3.2. Celda electroquímica en ensayos con tensión. ....	49
III.2.4. Técnicas electroquímicas utilizadas. ....	50
III.2.4.1. Voltametría cíclica. ....	50
III.2.4.2. Medidas de Resistencia a la polarización. Rp y Ecorr. ...	56
III.2.4.3. Cálculo de las pendientes de Tafel. ....	58
III.2.4.4. Ensayos de Ruido electroquímico. ....	59
III.2.5. Pérdidas gravimétricas. ....	60
III.3. Ensayos de Corrosión Bajo Tensión (CBT) y de Fragilización por Hidrógeno (FH). ....	60
III.3.1. Ensayos con acero galvanizado de alta resistencia. ....	60
III.3.1.1. Influencia de la alcalinidad del medio de exposición. ....	60
III.3.1.2. Influencia del tiempo de exposición al medio alcalino. ....	61
III.3.1.3. Influencia del nivel de carga del acero. ....	61
III.3.1.4. Influencia del espesor del recubrimiento galvanizado. ....	61
III.3.1.5. Determinación de la presencia de hidrógeno en el acero. ....	62
III.3.1.6. Determinación de las propiedades mecánicas. ....	62
III.3.2. Acero Inoxidable de alta resistencia. ....	63
III.3.2.1. Evaluación de riesgo de Fragilización por Hidrógeno. Método FIP. ....	63
III.3.2.2. Evaluación del riesgo de Corrosión Bajo Tensión inducida por el ión cloruro. ....	64
III.4. Técnicas de caracterización. ....	65
IV. RESULTADOS. ....	66
IV. 0. Estudio de los medios electrolíticos. ....	66
IV.1. ENSAYOS DE CORROSIÓN SIN TENSIÓN. ....	70
IV.1.1. Acero Convencional de pretensado. ....	70
IV.1.1.1. Consecuencias del trefilado en la microestructura del material. ....	70

IV.1.1.2. Influencia del proceso de trefilado en las propiedades mecánicas. ....	71
IV.1.3.3. Influencia del pH en la pasivación del acero Convencional de pretensado. ....	71
IV.1.1.4. Ruptura de la capa pasiva por la presencia de ión cloruro en disolución. ....	75
IV.1.2. Acero Inoxidable de alta resistencia. ....	95
IV.1.2.1. Caracterización química y microestructural del material. ....	95
IV.1.2.2 Influencia del trefilado en las propiedades mecánicas. ....	97
IV.1.2.3 Influencia del pH en la pasivación del material. ....	97
IV.1.2.4. Ruptura de la capa pasiva por la presencia de ión cloruro en disolución. ....	101
IV.1.2.5. Influencia de la Temperatura en los procesos de corrosión por picadura en el acero Inoxidables de alta resistencia 1.4436 (316L). ....	113
IV.1.2.6. Influencia del nivel de carga en los procesos de corrosión por picadura en el acero Inoxidables de alta resistencia 1.4436 (316L). ....	124
IV.1.3. Acero Galvanizado de pretensado. ....	132
IV.1.3.1. Caracterización del material. Origen, microestructura y composición química. ....	132
IV.1.3.2. Influencia del trefilado en las propiedades mecánicas. ....	135
IV.1.3.3. Influencia del pH en la pasivación del acero Galvanizado de pretensado. ....	136
IV.1.3.4. Influencia de la temperatura en la pasivación del acero Galvanizado de pretensado en medio alcalino. ....	147
IV.1.3.5. Influencia de la adición de ión cloruro en la corrosión del acero Galvanizado de pretensado. ....	155
IV.1.3.6. Influencia de la temperatura en la corrosión del acero Galvanizado de pretensado. ....	172
IV.1.3.7. Influencia de la carga en la etapa de evolución de hidrógeno. ....	177

<b>IV. 2. Estudios de Fragilización por Hidrógeno y Corrosión Bajo Tensión, en aceros Inoxidables y Galvanizados de alta resi.....</b>	<b>185</b>
<b>IV.2.1. Estudio del riesgo a sufrir procesos de Fragilización por Hidrógeno en acero galvanizado de alta resistencia. ....</b>	<b>185</b>
<b>IV.2.1.1. Determinación cualitativa del hidrógeno acumulado en el alambre Galvanizado expuesto a medios alcalinos bajo carga mecánica. ....</b>	<b>185</b>
<b>IV.2.1.2. Fragilización inducida por el medio alcalino en el acero Galvanizado. ....</b>	<b>190</b>
<b>IV.2.1.3. Influencia de la agresividad del medio de exposición. ....</b>	<b>191</b>
<b>IV.2.1.4. Influencia del espesor de capa galvanizada. ....</b>	<b>194</b>
<b>IV.2.1.5. Influencia del tiempo de exposición al medio alcalino y del nivel de carga. ....</b>	<b>195</b>
<b>IV.2.2. Determinación del riesgo de sufrir fenómenos de Fragilización por Hidrógeno y Corrosión Bajo Tensión inducido por el ión cloruro en aceros Inoxidables de alta resistencia. ....</b>	<b>200</b>
<b>IV.2.2.1. Evaluación del riesgo de Fragilización por Hidrógeno en aceros Inoxidables de alta resistencia tipo 1.4436. ....</b>	<b>200</b>
<b>IV.2.2.1.1. Método FIP. ....</b>	<b>201</b>
<b>IV.2.2.1.2. Estudios de FH mediante polarización catódica durante ensayo de tracción lenta. ....</b>	<b>204</b>
<b>IV.2.2.2. Estudios de CBT inducidos por la picadura del ión cloruro.....</b>	<b>207</b>
<b>IV.2.2.2.1. Estudio de CBT mediante ensayos de tracción lenta polarizando el acero. ....</b>	<b>207</b>
<b>IV.2.2.2.2 Estudio de CBT mediante inducción electroquímica de daño localizado. ....</b>	<b>214</b>
<b>V. DISCUSIÓN .....</b>	<b>226</b>
<b>V.1. Sinergias en el proceso de pasivación de los aceros Convencionales de pretensado e Inoxidables de alta resistencia en medios alcalinos que simulan la fase acuosa de los poros del hormigón. ....</b>	<b>226</b>
<b>V.2. Acero Galvanizado de alta resistencia. ....</b>	<b>232</b>

<b>V.3. Resistencia frente a la corrosión por picadura de los aceros de alta resistencia. ....</b>	<b>236</b>
<b>V.3.1. Resistencia a la formación de picadura: Estudio comparativo del acero Convencional de pretensado e Inoxidable de alta resistencia. ....</b>	<b>237</b>
<b>V.3.2. Resistencia a la corrosión por picadura del acero Galvanizado de alta resistencia. ....</b>	<b>247</b>
<b>V. 4. Análisis comparativo de los tres tipos de acero estudiados. ....</b>	<b>249</b>
<b>V.5. Bajo Tensión (CBT) y de Fragilización por Hidrógeno (FH) en los aceros alternativos de alta resistencia. ....</b>	<b>250</b>
<b>V.5.1. Fragilización por Hidrógeno en aceros Galvanizados de alta resistencia. ....</b>	<b>251</b>
<b>V.5.2. Corrosión Bajo Tensión y Fragilización por Hidrógeno en aceros Inoxidables de alta resistencia. ....</b>	<b>254</b>
<b>V.5.2.1. Estudio del riesgo de FH en aceros Inoxidables de alta resistencia. ....</b>	<b>254</b>
<b>V.5.2.2. Estudio del riesgo de sufrir CBT inducida por la picadura del ión cloruro en aceros Inoxidables de alta resistencia. ....</b>	<b>257</b>
<b>VI. CONCLUSIONES.....</b>	<b>261</b>
<b>VI. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>265</b>
<b>APÉNDICE A. Cálculo del parámetro B en el acero Inoxidable de alta resistencia. ....</b>	<b>278</b>
<b>APÉNDICE B. Estudio mediante Ruido Electroquímico de Potencial. ....</b>	<b>280</b>

## **I. Introducción.**

El hormigón armado es un material compuesto constituido por una matriz de cemento, arena, agua y aditivo, al que se incorpora una armadura de acero que actúa como refuerzo con el fin de mejorar las propiedades mecánicas. La mezcla de los componentes de la matriz produce un endurecimiento (fraguado) del material debido a la hidratación del cemento. La fase acuosa que se origina durante el fraguado e hidratación está saturada en  $\text{Ca(OH)}_2$  lo que dota a los poros del hormigón de una disolución acuosa de pH alcalino. El pH característico de esta fase acuosa varía en un rango de pH entre 12,5-14. Estos altos pH alcanzados son debidos a la incorporación de los álcalis presentes en los componentes del cemento como KOH y NaOH.

Las buenas prestaciones respecto a la corrosión de la armadura que muestra el hormigón armado en construcción son debidas a que actúa como barrera física frente al ingreso de agresivos en el hormigón y a que debido a la alcalinidad de los poros la armadura de acero permanece pasiva [Feliú S. 1989]

### **I.1. Armaduras de acero en hormigón.**

Cuando las armaduras utilizadas como refuerzo entran en contacto con la fase acuosa de los poros del hormigón, el acero presenta inicialmente un potencial de oxidación más noble de -250mV ECS, situándose según el diagrama de Pourbaix [Pourbaix M. 1967] en la zona de pasividad del hierro. La figura I.1. muestra el diagrama de Pourbaix para el hierro en el que está señalado con línea discontinua la zona de pH característica del hormigón.

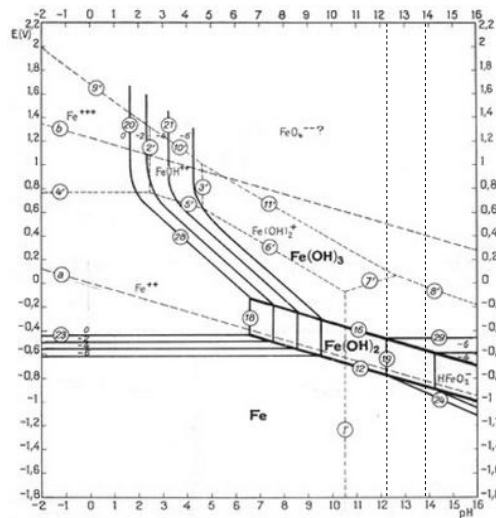


Figure I.1. Iron pourbaix diagram.

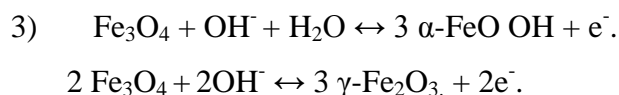
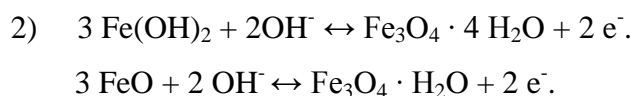
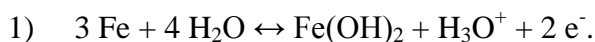
### I.1.1. Pasivación de las armaduras.

La pasivación de las armaduras en contacto con la fase acuosa de los poros del hormigón se produce de forma espontánea. Sobre el acero se forma una capa de óxidos que recubren el acero aislándolo del medio [Uhlig H.H. 1978, MacDonald D.D. 1999], viéndose favorecida termodinámicamente por la transición de potenciales catódicos a potenciales anódicos del acero. La composición, estructura, propiedades físicas y anticorrosivas de esta película pasiva viene determinada por el escenario de formación de la misma: pH del medio, Temperatura, humedad, contenido de oxígeno, estado superficial del acero, etc.

La pasivación del hierro en contacto con medios alcalinos (simulando el medio del hormigón) ha sido estudiada a partir de medidas electroquímicas y de técnicas de análisis de superficie [MacDonald D.D. 1973, MacDonald D.D. 1978, Schreble Guzmán R.S. 1979, Schreble Guzmán R.S. 1981, Albani O.A. 1987, Kalaigman G.P. 1987, Cêrny J.1989, O'Brockris J. 1989, Haruyama S. 1990, Gabrielli C. 1990, Juanto S. 1991, Song I. 1996, Joiret S. 2002] aunque hay controversia tanto en el mecanismo de pasivación como en la estructura y composición de la capa pasiva.

El uso de la técnica de voltametría cíclica ha resultado ser un buen método para la identificación de los procesos redox de formación de la capa pasiva que tienen lugar

en el hierro y el acero en diversos medios [MacDonald D.D. 1978, Schreble Guzmán R. 1981, Wieckowski A. 1985, Kalaigman 1987, Cěrný J. 1989, Gerretsen J.H. 1990, Song I. 1996, Joiret S. 2002, Vicente F. 2005, Sánchez M. 2006, Sánchez M. 2007]. Uno de los mecanismos termodinámicos más aceptados de los propuestos en la literatura para la pasivación del hierro en un medio alcalino (pH 14) se expone a continuación, y propone la formación de la capa pasiva en tres etapas [Joiret S. 2002]:



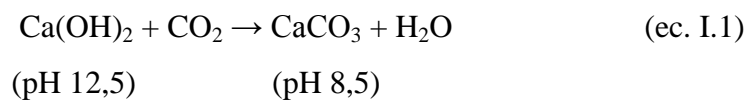
La estructura de la capa pasiva del hierro en medio alcalino ha sido comúnmente analizada como un crecimiento en 2D, es decir solamente teniendo en cuenta las reacciones que ocurren sobre la superficie del material [Annergren I. 1997, Betova I. 2002]. Sin embargo, estudios recientes han mostrado como en la realidad el crecimiento de la capa pasiva responde a un modelo de 3D, con una capa interna rica en magnetita y una capa externa rica en óxidos de Fe(III) [Geronov Y. 1975, Seo M. 1977, Albani O. A. 1986, Hugot-Le Goff A. 1990, Sánchez M. 2006, Sánchez M. 2009]. Este nuevo modelo de 3D se ha basado en la aplicación del “*point defect model*” el cual considera las propiedades de la capa pasiva formada son similares a las de un semiconductor [Chao C. 1982, MacDonald D.D. 1992, MacDonald D.D. and Biaggio 1992, MacDonald D.D. 1999, Sánchez M. 2006, 2007].

### **I.1.2. Corrosión de las armaduras.**

Según el diagrama de Pourbaix el acero situado en el rango de pH propio del hormigón permanecerá pasivo con unas velocidades de corrosión despreciables. La salida de esta zona de pasividad e inicio de la corrosión puede ser debida fundamentalmente a dos procesos:

1) Descenso del pH del medio, por procesos de carbonatación del hormigón.

Este efecto se produce por la difusión del CO<sub>2</sub> atmosférico a través de los poros del hormigón y reacción con los componentes alcalinos, provocando una disminución del pH del hormigón alcanzando valores en torno a pH 8-8,5. Observando el diagrama de Pourbaix (fig I.1) el acero ya no estará situado en la zona de pasividad y se producirá la corrosión de forma general y uniforme en toda la superficie del acero, por la formación de micropilas de corrosión. La reacción de carbonatación del hormigón se presenta en la ecuación I.1.

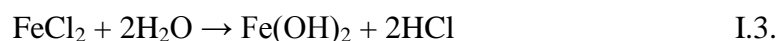


2) Presencia de agentes agresivos despasivantes.

El acceso a través de los poros del hormigón de agresivos como los iones cloruro es otra de las formas más comunes por las que las **armaduras** sufren procesos de corrosión. La presencia de iones cloruro en la estructura se debe fundamentalmente por la difusión desde el exterior de los iones cloruro, la procedencia de estos iones puede ser debido al medio ambiente (zonas costeras o medio marino), o como consecuencia de las sales utilizadas para el deshielo. Cuando una concentración determinada de ión cloruro se acumula en torno a la armadura, se produce la corrosión por picadura. En el caso de las armaduras pretensadas si el daño de la picadura es lo suficientemente alto producirá el inicio de la corrosión bajo tensión, debido a que el acero está sometido a tensión.

Los iones cloruro rompen localmente la capa pasiva del acero formando picaduras. Las picaduras formadas presentan áreas locales muy pequeñas que actuarán como ánodo, actuando el resto de la superficie como cátodo, provocando velocidades de corrosión muy altas y formando picaduras profundas y localizadas. En el interior de las picaduras se produce una disminución importante del pH (pH≈1) debido a los productos de reacción, lo que inducirá aún más a procesos de corrosión más intensos. Las reacciones que están implicadas en el proceso de picadura vienen descritas en las ecuaciones I.2 I.3.





La rotura de la capa pasiva como consecuencia de los procesos de carbonatación y/o de corrosión por picadura produce la pérdida de las propiedades durables del hormigón armado. Muchos de los estudios de corrosión de las estructuras del hormigón armado tienen como fin predecir la vida útil de las mismas mediante modelos. El modelo de durabilidad más aceptado en las estructuras de hormigón armado es el modelo fenomenológico de vida útil de Tuutti [Tuutti, K. 1982]. La representación de este modelo se presenta en la figura I.2, en él se distinguen dos etapas:

Tiempo o periodo hasta la iniciación ( $t_i$ ) de la corrosión de la armadura. Se define como el tiempo que tardan los agresivos en atravesar el recubrimiento de hormigón y llegar a la armadura.

Tiempo o periodo de propagación ( $t_p$ ). Esta zona se limita entre el tiempo en el que comienzan a desarrollarse los procesos de corrosión hasta que el deterioro de la estructura (pérdida de sección del acero, agrietamiento del hormigón, pérdida de adherencia) no es aceptable para la seguridad de la estructura. Una vez superado el rango de seguridad específico para cada caso, la estructura debe ser reparada. La pendiente durante este periodo viene condicionada por factores externos, tales como temperatura, humedad relativa, humectación del hormigón, y concentración de oxígeno principalmente, los cuales contribuyen a aumentar o disminuir los procesos de corrosión en la armadura.

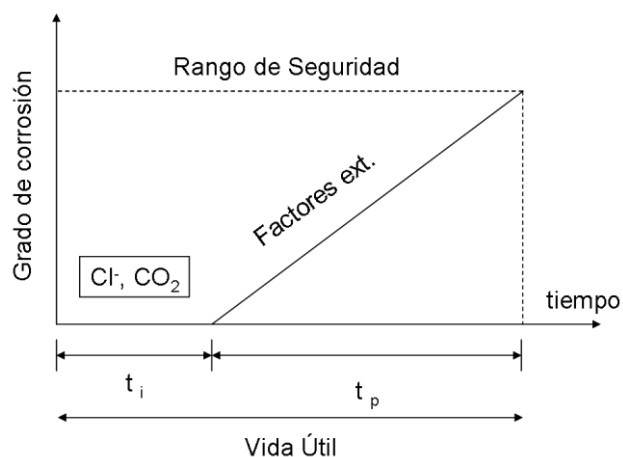


Figura I.2. Durability model for passive reinforcement. Tuutti's model [Tuutti, K. 1982].

La determinación del inicio de la corrosión es uno de los temas a los que se dedican importantes esfuerzos de investigación en corrosión de armaduras. La corrosión por picadura se considera que comienza cuando en las inmediaciones del acero se acumula una cantidad de cloruros suficiente como para dar comienzo la corrosión por picadura tras romperse la capa pasiva. Debido a que la concentración mínima de cloruros depende del pH del medio, la forma más común de dar un valor de umbral mínimo de cloruros es mediante la relación  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$ .

El tipo de ensayo es uno de los aspectos más relevantes, ya que la despasivación de la armadura e inicio de la corrosión se detecta de distinta forma. Algunos autores identifican el inicio de la corrosión considerando que el proceso comienza cuando se produce una caída catódica pronunciada en el potencial a circuito abierto del acero [Haussman D.A. 1967. Gouda V.K. 1970]. Otros autores detectan el inicio de la corrosión de forma visual [Haussman D.A. 1967. Gouda V.K. 1970, Thomas M.D.A.1990, Hope B.B. 1987]. Aunque los métodos más usados de detección de inicio de corrosión son mediante la evaluación de la densidad de corriente calculada a partir de la resistencia a la polarización [Andrade C. 1986, Hope B.B. 1987, Goñi S. 1990, Lambert P. 1991, Petterson K. 1994] o mediante la evaluación de la corriente galvánica durante una polarización [Schiessl P. 1996]. También se ha empleado la técnica de voltametría cíclica para detectar el inicio de la corrosión mediante la determinación del potencial de picadura al cual aparece la despasivación [Cid M. 1988, Goñi S. 1990,

Guocheng L. 2008, Xu 2009], aunque este método produce alta dispersión en los resultados debido a la aleatoriedad de aparición de dicho potencial.

Otro factor a tener en cuenta para el estudio de la concentración umbral de cloruros es el tipo de electrolito usado. Los tres medios más usados para el cálculo de la concentración umbral de cloruro son: 1) simulaciones de la fase acuosa de los poros del hormigón, 2) ensayos en morteros y 3) ensayos en hormigones. De los tres medios de ensayo los que muestran valores más conservadores son los ensayos realizados en disolución acuosa como se aprecia en la figura I.3, en la figura se muestran los rangos de variación obtenidos del valor umbral de cloruros en los diferentes medios [Alonso M.C. 2000]. De cualquier forma, se detecta una dispersión importante en los valores de  $Cl^-/OH^-$  incluso para los mismos medios de ensayo, por ello no hay un acuerdo unánime en el valor del parámetro para el inicio de la corrosión en la literatura.

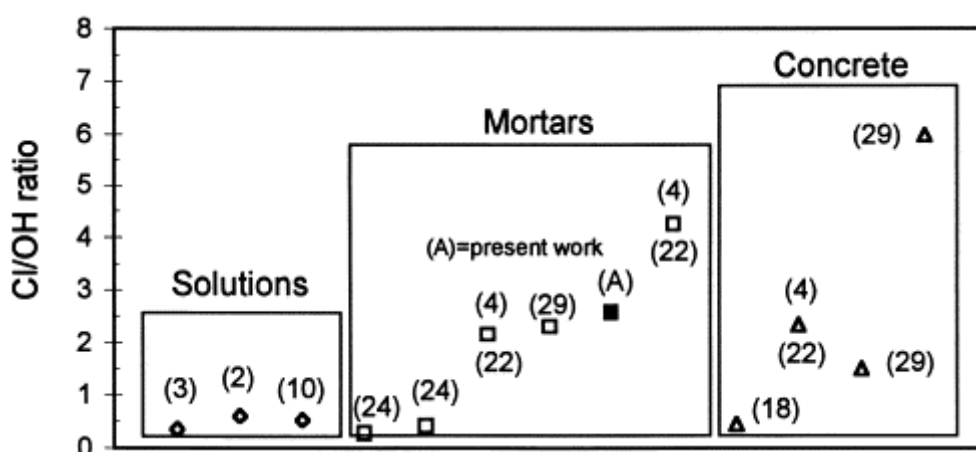


Figure I.3. Mean chloride/hydroxide threshold of reinforcement in solutions, mortars and concrete. [Alonso M.C. 2000].

Pese a no existir un valor umbral único aceptado de inicio de la corrosión, estudios con armaduras han concluido éstas tienden a sufrir procesos de corrosión a concentraciones de ión cloruro menores del 1% en peso[Bertolini L. 1993, Bertolini L. 1996, Bertolini L. 1999, Zoob A. B. 1985, Callaghan B. G. 1989, Flint G. N. 1998, Hewitt J. 1994, McDonald D. D.1995, Pastore T. 1991, Pastore, T., Pedferri P., Bertolini L. 1991, Sørensen P. B. 1990, Summers G. R. 1996, Treadaway K. W. J.

1978, Treadaway K. W. J. 1989, Nürnberger U. 1990, Nürnberger U. 1993, Nürnberger U. 2002].

El umbral de cloruros en el acero convencional, como se comentó anteriormente, es bajo y no supera el 1% del peso en cemento. En medios carbonatados las armaduras presentan peor comportamiento que en medio alcalino debido a que la capa que se forma no es protectora. También las armaduras pueden presentar corrosión intensa en ausencia de cloruros cuando están soldadas y están expuestas a medios carbonatados [Bertolini L. 1996, Bertolini L. 1999, Sørensen P. B. 1990, Nürnberger U. 1993, Nürnberger U. 2002].

No se ha encontrado en la literatura consultada un acuerdo entre los autores para explicar el mecanismo de inicio de la corrosión por picadura. El “*point defect model*” [MacDonald D.D. 1975] postula que el ión cloruro se absorbe en las vacantes de oxígeno de la zona externa de la capa pasiva, esta absorción genera una vacante catiónica, siendo esta absorción autocatalítica. Las vacantes catiónicas electromigrarán hacia el acero donde se aniquilarán por la proporción de un catión del metal base hacia la capa pasiva. Cuando el flujo de vacantes hacia el acero es superior a la velocidad de aniquilación de éstas por parte del metal, se produce una acumulación de carga en la interfase capa pasiva-superficie del metal, provocando la destrucción de esta unión y el colapso de la capa pasiva.

### **I.2.3. Aceros convencionales de pretensado.**

Los aceros convencionales de alta resistencia se emplean en construcción como refuerzo en estructuras pretensadas, siendo su composición química típicamente eutectoide (C 0,75%). Estos aceros en servicio se encuentran sometidos a carga mecánica externa con el fin de proporcionar los altos requerimientos mecánicos de este tipo de estructuras. En base al método de tensado de los aceros, las estructuras pretensadas se pueden dividir en dos tipos [Leonhardt F. 1978]:

Estructuras pretensadas: Donde el acero se encuentra tensado en contacto directo con el hormigón.

Estructuras postensadas: En este caso el acero se encuentra en vainas sometidas a tensión. Las vainas a veces se rellenan mediante inyección con lechada de cemento, quedando aisladas del hormigón.

Los aceros pretensados se caracterizan por poseer altos valores de límite elástico y por tanto de carga máxima a rotura. Los aceros convencionales eutectoides (C 0,75%) utilizados como armaduras en el hormigón armado, no alcanzan los altos valores de límite elástico requeridos para su uso en este tipo de estructuras. Con el fin de aumentar sus propiedades mecánicas, los aceros para pretensado son sometidos a diferentes procesos con el fin de aumentar sus propiedades mecánicas. Los principales procedimientos para aumentar las propiedades mecánicas de los aceros son: El templado y posterior revenido de los aceros y el proceso de deformación en frío (trefilado) [Elices 1970].

1. En el proceso de templado y revenido, el acero se calienta hasta una temperatura en torno a los 915°C, temperatura de transformación ferrítica-austenítica del acero. Una vez alcanzada esa temperatura el acero es enfriado rápidamente, aumentando de esta manera las propiedades mecánicas del acero. El revenido se realiza con el fin de reducir la fragilidad del acero una vez templado. El proceso de revenido consiste en calentar el acero con el fin de reducir las tensiones internas producidas por la rápida cristalización del acero. Este proceso puede disminuir ligeramente la dureza del nuevo material, siendo mayor esta reducción cuanto mayor es la temperatura que se alcanza durante el revenido. Este proceso de endurecimiento ya está en desuso y únicamente se refiere ante el hecho de que algunas estructuras pretensadas antiguas tienen este tipo de acero.

2. El proceso de deformación en frío consiste en hacer pasar el acero por un tren de trefilado, para ello se hace pasar el acero por un orificio de diámetro menor al del acero. Este proceso se repite tantas veces como sea necesario para alcanzar las propiedades mecánicas deseadas. Un esquema de un proceso de trefilado queda reproducido en la figura I.4.

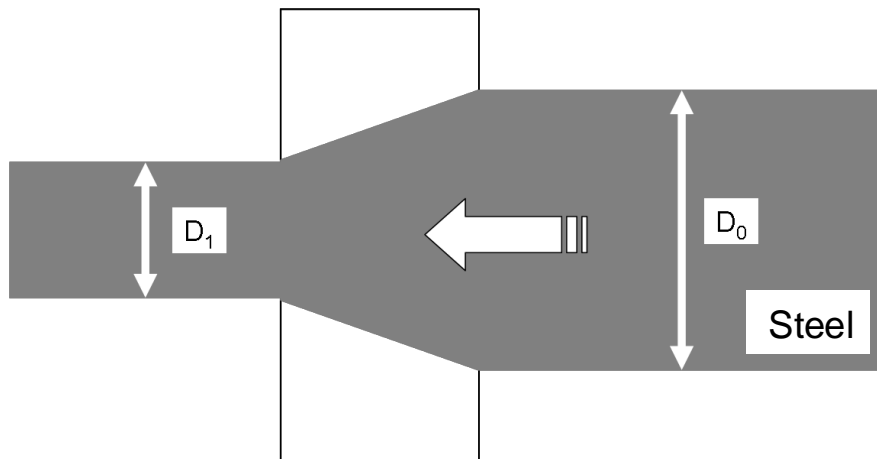


Figure I.4. Schematic cold –drawn process.

Al igual que en el caso de las armaduras, los aceros de pretensado convencionales se pasivan cuando entran en contacto con el medio alcalino de los poros de hormigón. El mecanismo de pasividad de este tipo de acero se podría considerar análogo al de las armaduras de acero no pretensado, es decir, también se podría considerar la capa pasiva como un semiconductor. Aunque como ocurre en el caso de las armaduras aún no hay un mecanismo aceptado que explique el proceso de pasivación y los estudios dirigidos a este tipo de acero de alta resistencia mecánica son aún menores.

#### **1.1.4. Durabilidad de las estructuras pretensadas.**

La mayoría de las estructuras pretensadas construidas en las últimas décadas han probado ser bastante durables [Mietz, J. 1994, FIB Bulletin 15 2001], aunque han aparecido fallos en algunas estructuras en los últimos 40 años con altas pérdidas económicas y de vidas humanas [Mietz, J. 1994, Nürnberger U. 1980, Nürnberger U. 1997]. La mayor parte de los fallos detectados han sido fruto de un mal diseño estructural como de elección y puesta en servicio de los materiales. Aparte de los fallos humanos, la principal amenaza para cualquier estructura es la entrada de agresivos desde el exterior como es el ión cloruro y el  $\text{CO}_2$  atmosférico, que inducen problemas de corrosión como los descritos en el caso de las armaduras en hormigón.

Un tipo de corrosión específica que sufren los aceros pretensados en servicio se denomina Corrosión Bajo Tensión (CBT). Este tipo de corrosión se caracteriza por la

combinación de un medio corrosivo con la tensión a la que está sometido el acero en servicio.

Para este tipo de corrosión hay varios tipos de modelos que intentan explicar los mecanismos por los que tiene lugar el proceso de CBT, aunque aún no existe una teoría general reconocida y aceptada por todos los investigadores. Los tres modelos más aceptados son:

Mecanismo de disolución anódica. Este modelo desarrollado por Parkins, está basado en procesos electroquímicos de disolución [Parkins R.N., 1976]. Defiende que la deformación del acero es lo suficientemente alta como para poder romper localmente la capa pasiva del acero y generar una grieta dejando al descubierto el acero base. Una vez generada dicha rotura mecánica de la capa pasiva, esta se propaga principalmente debido a la disolución del metal en el interior de la misma generando la fisura. El modelo admite que las paredes que quedan descubiertas con el avance de la grieta pueden estar pasivas, actuando como cátodo respecto al vértice de la grieta que actúa como ánodo. La velocidad de propagación por tanto viene determinada por la cantidad de metal disuelto en la punta de la grieta. Su principal limitación es que no puede explicar las elevadas velocidades de propagación de fisura en algunos medios.

Mecanismo de Fisuración discontinua. Este modelo se basa en la generación de la fisura por disolución anódica del metal. El crecimiento viene descrito por parámetros mecánicos, siendo este crecimiento discontinuo debido a procesos de clivaje o fragilización provocados por el medio [Sieradzky K. and Newman R. 1985, 1987, Sieradzky K 1990]. Sin embargo, debido al crecimiento de fisura por fragilización no se puede predecir la velocidad de la grieta, ni tampoco se puede deducir con este modelo que metales son más susceptibles a sufrir CBT.

Mecanismo de Movilidad superficial. Este mecanismo propone una ecuación que permite la predicción de velocidades de avance de fisura, combinando tanto parámetros mecánicos como el tipo de material y el medio en el que se desarrolla la corrosión bajo tensión [Galvele J.R. 1987, 2000]. Se basa en las anteriores aportaciones de Galvele realizadas para el mecanismo de movilidad

superficial, incluyendo más factores como el papel del hidrógeno en la velocidad de crecimiento de la fisura [Alonso M.C. 1986,1993, Acha M. 1993, Gonzalez-Gasca C. 1990, Sánchez J. 2009].

En la mayoría de estos mecanismos proponen la ruptura de la capa pasiva por la acción de agentes externos. La acción del ión cloruro es determinante para el inicio de la corrosión bajo tensión, de ahí que la resistencia del acero a la picadura del ión cloruro sea un parámetro muy importante a la hora de evaluar la durabilidad de una estructura pretensada [Diaz B. 2009].

#### **1.1.5. Métodos de evaluación de los procesos de Corrosión Bajo Tensión.**

Los métodos experimentales de evaluación del proceso de corrosión bajo tensión en aceros pretensados están recogidos en la Normativa Internacional ISO 7539 [ISO 7539 2009]. La norma consiste en nueve partes y presenta una serie de metodologías para determinar el desarrollo de la corrosión bajo tensión. La elección de la metodología a seguir depende de la información buscada, mientras que algunos métodos buscan la máxima reproducibilidad en la puesta en servicio del material, otros ensayos se centran en el estudio mecanístico del fallo y otros buscan la resistencia a sufrir procesos de corrosión de este tipo.

Las metodologías utilizadas para la evaluación de la corrosión bajo tensión se pueden clasificar en dos grupos: Métodos naturales y métodos acelerados:

1. Los métodos naturales que intentan reproducir la puesta en servicio en el laboratorio son generalmente de larga duración y son necesarias muchas probetas con el fin reducir la alta dispersión de los resultados que se obtienen. Las probetas utilizadas para este tipo de ensayo son probetas lisas sin ningún tipo de modificación superficial y se ensayan en medios electrolíticos que intentan reproducir lo más fielmente posible las condiciones reales de exposición, llevándose a cabo ensayos a carga constante o deformación constante.



2. En los métodos acelerados se trata de reducir el tiempo de ensayo minimizando el periodo de iniciación de las fisuras, para ello es común incrementar la agresividad del medio, aumentar las condiciones electroquímicas del sistema polarizando la probeta a distintos potenciales o elevando el nivel de tensiones del material.

Dentro de los métodos acelerados destaca el utilizado en los aceros pretensados recogido en la norma ISO/DIS 156030 y se denomina coloquialmente método FIP. Este método considera que el proceso de CBT se debe fundamentalmente a procesos de Fragilización por Hidrógeno (FH) [Elices M. 1983]. La metodología consiste en el sometimiento del acero al 80% de su resistencia a tracción (carga máxima) a una temperatura constante de 50°C. Como medio electrolítico se pueden utilizar dos disoluciones distintas las cuales provocan la generación de hidrógeno en la superficie del acero:

- Disolución tipo a):  $[\text{Cl}^-]$ : 0.014 M de  $\text{Cl}^-$  +  $[\text{SO}_4^{2-}]$ : 0.052 mol/l +  $[\text{SCN}^-]$ : 0.017 M (pH 7) DIBt test.
- Disolución tipo b): 20% en peso de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  en agua destilada (pH 4) FIP test.

La evaluación de la susceptibilidad a los procesos de fragilización de los aceros pretensados se evalúa en base al tiempo hasta rotura del acero. Mediante esta metodología se han realizado estudios sobre los diferentes aceros convencionales de pretensado con el fin de establecer unos parámetros como referencia para posteriores evaluaciones. Los tiempos de rotura característicos de los diferentes tipos de acero, clasificados según el proceso por el cual han alcanzado sus altas prestaciones mecánicas, han sido [Nürnberg U. 1995]:

- Aceros deformados en caliente: 30-50 horas.
- Aceros templados y revenidos: 10-45 horas.
- Aceros deformados en frío: 3-5 horas.

Mediante el método DIBt también se ha evaluado la susceptibilidad a sufrir procesos de CBT en los aceros de pretensado. El mayor pH del electrolito y la menor proporción de tiocianato en su composición hacen que sea un poco más realista este método. El umbral de fallo que se considera para evaluar el riesgo de FH mediante este ensayo es de 2000 horas [Grimme D, 1983, Schiesst C, 1997, DIBt 1992].

Otro de tipo de ensayos acelerados para producir fenómeno de FH son los ensayos de descarga catódica. Éstos se basan en polarizar al acero catódicamente en potenciales inferiores al potencial de evolución de hidrógeno, mientras que el acero de pretensado está sometido bajo carga mecánica constante, y posteriormente se realiza un ensayo de tracción lenta. Este método ha mostrado la misma clasificación de los diferentes tipos de aceros convencionales que el ensayo FIP a sufrir procesos de CBT [Nürnberg U, Breul W, 1995].

Aunque estos métodos acelerados permiten realizar una clasificación de los aceros frente a la susceptibilidad de sufrir FH, los medios utilizados no son representativos del medio alcalino típico del hormigón [Toribio J. 1988]. Debido a esta falta de representatividad se han desarrollado otros métodos que intentan reproducir con mayor fidelidad el medio del hormigón. Entre ellos destacan los basados en la teoría de disolución anódica de Parkins [Parkins R.N., 1976], los cuales consisten en polarizar el acero a unos potenciales críticos en los que previamente se ha determinado que el acero sufre disolución anódica. La ventaja del método es que los ensayos son realizados en medios que simulan con mayor realismo el medio del hormigón. En la literatura se pueden encontrar trabajos con aceros de pretensado que simulan estos medios agresivos carbonatados y sin carbonatar con el fin de evaluar los procesos de CBT y FH [Andrade C. 1981, Alonso M.C. 1989, Alonso M.C. 1993, Castellote M. 2007, Sánchez J. 2007].

#### **I.1.6. Métodos de protección para estructuras pretensadas.**

Las especificaciones de construcción imponen un contenido en cloruros máximo en estructuras pretensadas mucho menor que el aceptado para armaduras en hormigón. Debido a la necesidad de aumento de la vida útil de las estructuras pretensadas, actualmente se están buscando alternativas para la sustitución de los aceros

convencionales de pretensado por otros aceros en situaciones en los que la estructura está en contacto con medios agresivos [COST 534 2010].

En este trabajo se han estudiado dos tipos de aceros de alta resistencia como candidatos para su uso como armaduras en estructuras pretensadas en contacto con medios alcalinos (hormigón o lechadas de inyección): el acero inoxidable de alta resistencia y el acero galvanizado de pretensado, por lo que se ha realizado una revisión respecto a estos materiales.

## **I.2. Acero Inoxidable de alta resistencia.**

### **I.2.1. Introducción.**

El término acero inoxidable abarca un amplio rango de aceros aleados. Empezaron a desarrollarse en Alemania e Inglaterra durante los primeros años del siglo XX. El descubrimiento de estos aceros aleados data de cien años antes de su desarrollo con la publicación de unas nuevas aleaciones de Hierro-Cromo por Stodart y Faraday [Stodart J. 1820]. En 1821 comienza el estudio de la resistencia de estas nuevas aleaciones en medios ácidos [Berthier P. 1821], aunque el uso estructural de estas nuevas aleaciones era muy reducido debido a su gran susceptibilidad a la fragilización debido a su alto contenido en Cromo (al rededor del 40%).

En nuestros días la principal característica de estos materiales es el contenido mínimo de Cr en su composición química, el cual debe ser superior a un 12%. Este umbral de cromo en su composición produce la formación de una capa pasiva en presencia de oxígeno atmosférico, de óxidos mixtos de Fe-Cr que cubren la superficie del acero. En general, un aumento en el contenido en Cr produce un aumento en las propiedades anticorrosivas del acero, aunque con el fin de mejorar sus propiedades frente a la corrosión en medios específicos, es común encontrar en este tipo de aceros otros aleantes, tales como Níquel, Molibdeno, Manganeso, Nitrógeno, etc.

### **1.2.2. Tipos de aceros Inoxidables.**

Según su composición química, los aceros inoxidables presentan diferentes microestructuras, permitiendo establecer una clasificación de estos aceros. Atendiendo a su microestructura los aceros inoxidables pueden dividirse en cuatro grandes grupos, presentando cada uno diferentes propiedades anticorrosivas, mecánicas y aplicaciones. Estos grupos son:

- Aceros Inoxidables ferríticos.
- Aceros Inoxidables austeníticos.
- Aceros Inoxidables Duplex.
- Aceros Inoxidables Martensíticos.

#### Aceros inoxidables ferríticos.

Los aceros ferríticos presentan un contenido en cromo entre un 11 y un 30% en masa del acero, el cual dota al acero de unas buenas propiedades anticorrosivas. Adiciones crecientes de Molibdeno en su composición química, aumentan su resistencia contra la corrosión por picadura, aunque presentan alta susceptibilidad frente a la corrosión en resquicio. Además de la susceptibilidad a la corrosión en resquicio, hay que señalar, que no es un buen material soldable y puede sufrir procesos de fragilización a bajas temperaturas.

#### Aceros Inoxidables Austeníticos.

La composición química característica de este tipo de acero es la cantidad de cromo en su composición química entre un 17-25% y un contenido en níquel entre un 8-26%. Estos aceros presentan una alta resistencia frente a la corrosión, siendo muy utilizados en diversos campos, como construcción, alimentación, medicina e industria.

Los aceros inoxidables austeníticos son diamagnéticos, fácilmente soldables y presentan un menor límite elástico que los aceros ferríticos. Debido a su alta facilidad al endurecimiento, estos aceros inoxidables pueden aumentar su resistencia a tracción y su tenacidad mediante procesos de deformación en frío.

### Acero Inoxidables Dúplex.

Los aceros inoxidables dúplex presentan microestructura bifásica austeno-ferrítica. El rango de cromo en su composición varía entre un 22-28% y un 4-8% en Níquel. Las bajas cantidades de Níquel provocan que parte de la microestructura del acero dúplex sea fase austenítica. De la misma forma que en los otros aceros inoxidables la adición de Molibdeno induce a mayor resistencia frente a la corrosión por picadura. Las propiedades de este tipo de aceros son el resultado de la sinergia entre las dos fases que los componen: alto límite elástico, buena ductilidad, y buena resistencia frente a la corrosión. Las buenas propiedades mecánicas y sus altas prestaciones anticorrosivas hacen que estos materiales sean buenos candidatos para su uso como armaduras en hormigón armado.

### Aceros inoxidables martensíticos.

La composición química de estos aceros es similar a los aceros ferríticos, presentando entre un 11-18% en Cromo, también son ferromagnéticos y la principal diferencia con los aceros ferríticos es el mayor contenido en Carbono (0,1-1%). Estos aceros presentan alta dureza, alta resistencia mecánica y baja ductilidad.

Debido al alto contenido en carbono, estos aceros son muy sensibles a sufrir procesos de corrosión bajo tensión debido a hidrógeno. Sin embargo, se puede disminuir este riesgo con una reducción del contenido en Carbono en su composición en torno al 0,05% y la adición de otros aleantes como Níquel al 5% en peso. Estos aceros modificados se conocen como aceros “*soft-martensitic steels*”.

Los aceros martensíticos no son recomendables para su uso como armaduras en hormigón debido a su tendencia a sufrir grietas debido a su elevada dureza, limitando por este motivo su soldabilidad.

Con el fin de presentar una vista general de estos aceros, en la tabla 1 se presenta una clasificación de ellos con los aceros más representativos que componen estos grupos atendiendo a su composición química: I.1a Aceros inoxidables ferríticos, I.1b Aceros inoxidables austeníticos, I.1c Aceros inoxidables Duplex. Esta clasificación está

realizada según la normativa europea [The Concrete Society 1998] y los códigos europeos de acero inoxidable dados en EN 10088 [Bauer A.E. 1999].

Table 1a: Ferritic steel - chemical composition according to EN 10088.

steel designation		mass-%							
steel name	steel No.	C	Si	Mn	P	S	N	Cr	Ni
X3CrNb 17	1.4511	≤ 0.05	≤ 1.00	≤ 1.00	≤ 0.040	≤ 0.015	-	16.0 to 18.0	-
X2CrNi 12	1.4003	≤ 0.03	≤ 1.00	0.50 to 1.50	≤ 0.040	≤ 0.015	≤ 0.03	10.5 to 12.5	0.30 to 1.00

Table I.1b: Austenitic steels - chemical composition according to EN 10088.

steel designation		mass-%							
steel name	steel No.	C	Si	Mn	S	N	Cr	Mo	Ni
X5CrNi 18-10	1.4301	≤ 0.07	≤ 1.00	≤ 2.0	≤ 0.030	≤ 0.11	17.0 to 19.5	-	8.0 to 10.5
X5CrNiMo 17-12-2	1.4401	≤ 0.07	≤ 1.00	≤ 2.0	≤ 0.030	≤ 0.11	16.5 to 18.5	2.0 to 2.5	10.0 to 13.0
X3CrNiMo 17-13-3	1.4436	≤ 0.05	≤ 1.00	≤ 2.0	≤ 0.030	≤ 0.11	16.5 to 18.5	2.5 to 3.0	10.5 to 13.0 <sub>b</sub>

Table I.1c: Duplex steels - chemical composition according to EN 10088.

steel designation		mass-%							
steel name	steel No.	C	Si	Mn	S	N	Cr	Mo	Ni
X2CrNiMoN2 22-5-3	1.4462	≤ 0.030	≤ 1.00	≤ 2.00	≤ 0.015	0.10 to 0.22	21.0 to 23.0	2.50 to 3.50	4.50 to 6.50
X2CrNiN2 22-5	1.4362	≤ 0.030	≤ 1.00	≤ 2.00	≤ 0.015	0.10 to 0.22	21.0 to 23.0	-	4.50 to 6.50

### I.2.3. Propiedades mecánicas de los aceros inoxidables.

Las propiedades mecánicas son los principales parámetros para clasificar el uso y las prestaciones de los aceros inoxidables en las estructuras para la construcción,

siendo la carga máxima, el límite elástico y la deformación a carga máxima los principales parámetros de estudio para determinar sus aplicaciones.

El valor de carga máxima permite evaluar el uso del acero inoxidable en hormigón armado o en hormigón pretensado. El valor umbral de carga máxima para el uso como armadura en hormigón armado se encuentra en torno a 600MPa, mientras que para el acero pretensado se sitúa en torno a los 1800MPa..

Mediante procesos de deformación en frío se pueden aumentar las propiedades mecánicas de los aceros inoxidables. Gümpel y Strom [Gümpel P. 1988] desarrollaron un amplio estudio en el que relacionaron el incremento de las propiedades mecánicas del acero inoxidable con la reducción de sección y el tanto por ciento de deformación en frío que sufren los aceros. En la figura I.5 se presentan los resultados obtenidos.

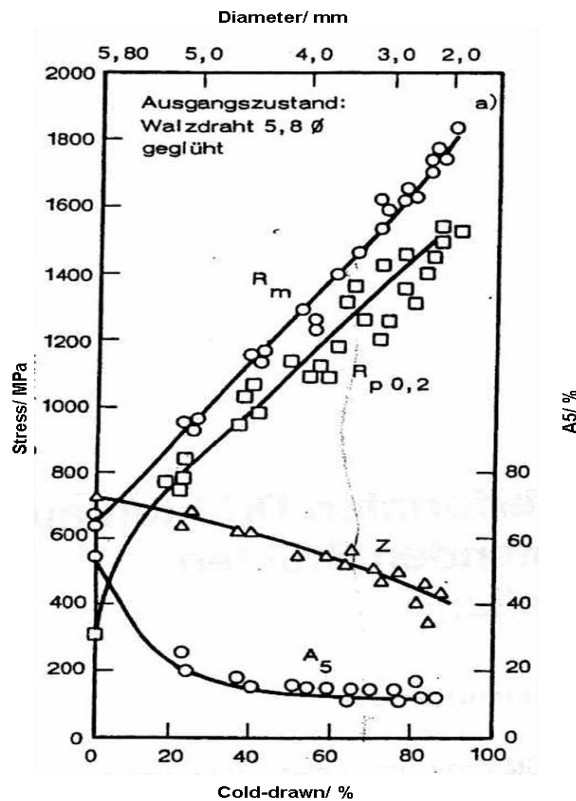


Figure I.5. Ratio between cold-drawn process and increment of mechanical properties in stainless steels [Gümpel P. 1988].

#### I.2.4. Corrosión de los aceros inoxidables como armaduras.

Como se ha comentado en apartados anteriores, los aceros inoxidables presentan una alta resistencia a la corrosión. El mayor riesgo de corrosión es debido a la corrosión por picadura en situaciones de alta temperatura, bajo pH y alto contenido en cloruros.

En medios de pH alcalino, como es el hormigón, los aceros inoxidables presentan buena resistencia frente a los procesos de corrosión aunque esta resistencia depende del pH alcalino del medio. Ensayos realizados en disolución acuosa simulando medios carbonatados y medios alcalinos (no carbonatados), han comparado la susceptibilidad a la picadura del acero inoxidable. Los resultados muestran como la susceptibilidad a sufrir procesos de picadura en el acero inoxidable expuesto a medios carbonatados y presencia de cloruros es mayor que en medios contaminados alcalinos [Bertolini L. 1996].

La mejor forma de aumentar la resistencia a la corrosión localizada en los aceros inoxidables es mediante la adición de aleantes a su composición química. La clasificación de los aceros inoxidables en base a su susceptibilidad a sufrir procesos de picadura se estima en base a la determinación de su Índice de Picadura (PREN en inglés) calculado según la ecuación 1. El PREN evalúa la susceptibilidad a la corrosión por picadura en base a la composición química del material. En la tabla I.2 se presenta una tabla con algunos aceros inoxidables acompañados de su índice de picadura.

$$\text{PREN} = 1,0\% \text{ Cr} + 3,3\% \text{ Mo} + 16\% \text{ N} \quad (\text{ec. 1})$$

Los aceros ricos en Cromo y con presencia de Molibdeno y Nitrógeno son los aceros con mayor índice de picadura y por tanto los que menor susceptibilidad a la picadura presentarán.



Table I.2. PREN value for several stainless steel.

Stainless Steel		Microstructure	PREN
1.4003	X2CrNi12	Ferritic	11
1.4301	X5CrNi 18-10	Austenitic	18
1.4436	X5CrNiMo 17-13-3	Austenitic	18
1.4401	X5CrNiMo 17-12-2	Austenitic	24
1.4571	X6CrNiMoTi 17-12-2	Austenitic	24
1.4462	X2CrNiMoN 22-5-3	Duplex	34
1.4539	X1NiCrMoCu 25-20-5	austenitic	38
1.4529	X1NiCrMoCuN 25-20-7	austenitic	42

La elección entre los distintos tipos de aceros inoxidable para su uso en la construcción se puede hacer en base al medio de exposición de la estructura durante su vida en servicio. En la tabla I.3 se resume el comportamiento de los distintos tipos de aceros inoxidable en diferentes medios representativos del hormigón: alcalino, carbonatado, y contaminados con distintas adiciones de ión cloruro [Nürnberg U. 1993].

Table I.3. Corrosion behaviour of stainless steel in concrete according with the stainless steel microstructure.

steel	concrete	alkaline				carbonated	
	Cl <sup>-</sup> mass-%	0	1	2	> 2 - 5	0	2
unalloyed	unwelded						
	welded						
ferritic 12 Cr	unwelded						
	welded						
austenitic 17 Cr - 12 Ni - 2 Mo	unwelded						
	welded						
ferritic-austenitic 22 Cr - 5 Ni - 3 Mo	unwelded						
	welded						

none
  moderate
  severe
  very severe

Algunos estudios destinados a la determinación de la concentración umbral de cloruros en los distintos aceros inoxidable han señalado que el umbral de cloruros en aceros inoxidable ferríticos está en torno al 1,5-2,5% en masa de cemento [Nürnberg U. 1993]. Este umbral de inicio de corrosión desciende cuando el acero está expuesto a medios carbonatados encontrándose procesos de picadura moderados en torno al 2% en masa de cemento [Treadaway K. W. J. 1978, Treadaway K. W. J. 1989]. La soldadura también influye notablemente en este tipo de acero inoxidable aumentando la intensidad del proceso de corrosión [Nürnberg U. 1993, Sørensen P.B. 1990]. Aunque en aceros soldados la susceptibilidad a la picadura está catalogada como severa al igual que en los aceros convencionales, los ensayos de las pérdidas de peso durante el proceso de corrosión han revelado que es menos intenso en los aceros ferríticos.

Los aceros inoxidable austeníticos y dúplex son los que presentan menor susceptibilidad a la picadura debido a las buenas propiedades anticorrosivas de sus aleantes. Algunos estudios han confirmado que los aceros inoxidable dúplex son más resistentes frente a este tipo de corrosión que los austeníticos [Bertolini L. 1993, Bertolini L. 1996, Bertolini L. 1999, Callaghan B. G. 1989, Flint G. N. 1998, Hewitt J. 1994, McDonald D. D. 1995, Pastore T. 1991, Rasheeduzzafar F. 1992, Pastore T., Pedferri P., Bertolini L. 1991, Sørensen P. B. 1990, Summers G. R. 1996, Treadaway K. W. J. 1978, Treadaway K. W. J. 1989, Nürnberg U. 1990, Nürnberg U. 1993, Nürnberg U. 2002, Zoob A. B. 1985], manteniendo sus buenas propiedades anticorrosivas a altas concentraciones de cloruros e incluso estando soldados. [Nürnberg U. 1993, Sørensen P.B. 1990, Bertolini L. 1999, Nürnberg U. 2002].

### **I.2.5. Aceros Inoxidable de alta resistencia.**

Debido a sus altas propiedades mecánicas y a sus buenas propiedades anticorrosivas estos aceros inoxidable pueden ser usados como alambres de pretensado expuestas a medios agresivos, aumentando de esta forma la durabilidad de la estructura. La clasificación en base a su microestructura es la misma que para los aceros de baja resistencia mecánica (ferríticos, austeníticos, dúplex y martensíticos).

Los usos de los aceros inoxidable de alta resistencia en la construcción son cables para puentes y torres, y como revestimiento en fachadas. Los aceros inoxidable

en estos casos no están tensados a más de un 40% de su carga máxima y siempre en contacto con la atmósfera. Imágenes del uso del acero inoxidable de alta resistencia como alambres en puentes y torres se presentan en la figura I.6. Sin embargo, el uso de los aceros de alta resistencia tensados al 80% y en contacto con hormigón en estructuras pretensadas aún no se ha desarrollado, habiendo un vacío de conocimiento respecto a la durabilidad del acero en este tipo de situaciones.



Figure I.6. High strength stainless steel uses. Left. Max-Eyth-Stern bridge (Stuttgart, Germany). Right. Detail of Tower (Stuttgart, Germany).

Un problema de corrosión que pueden presentar el uso de estos aceros en su empleo como aceros de pretensado es debido a que las altas tensiones a las que son sometidos durante el proceso de deformación en frío pueden inducir procesos de transformación en su microestructura, pudiendo cambiar su resistencia frente a la corrosión [Wu Y. 2009, Peguet L. 2007].

En el caso de los aceros austeníticos de alta resistencia cuando son sometidos al proceso de trefilado en frío se produce la transformación austenítica-martensítica [Durand-Charre M. 1972, Coubrough G.J, 1993], siendo la reversibilidad de esta transformación difícil de realizar incluso a elevadas temperaturas [Durand-Charre M. 1972]. La transformación martensítica se fundamenta en la reordenación de los átomos de la estructura cristalográfica del hierro. El grano austenítico  $\gamma$ , presenta un empaquetamiento cúbico centrado en las caras (fcc) y el martensítico puede presentarse de dos formas: como empaquetamiento hexagonal compacto  $\epsilon$  (hcp) o como cúbico centrado en el cuerpo  $\alpha'$  (bcc) [Frieder J. 1964, Hecker SS.1982, Mongonon P.L. 1970, Blanc G. 1973, Rudnik S. 1966].

Das et al [Das A. 2008], mediante estudios TEM proponen la siguiente secuencia de transformaciones austeníticas-martensíticas en el acero inoxidable austenítico 1.430, coincidiendo con la secuencia propuesta en [Durand-Charre M. 1972]:

$\gamma$  (austenita fcc)  $\rightarrow$   $\epsilon$  (martensita hcp)

$\gamma$  (austenita fcc)  $\rightarrow$   $\alpha'$  (martensita bcc)

$\gamma$  (austenita fcc)  $\rightarrow$   $\epsilon$  (martensita hcp)  $\rightarrow$   $\alpha'$  (martensita bcc)

La diferencia de empaquetamientos implica diferencias tanto en las propiedades mecánicas como en su comportamiento frente a la corrosión, debido a la diferente reactividad de las estructuras cristalinas. Los empaquetamientos fcc y hcp presentan un 74% del volumen de la red ocupado y el otro 26% vacío, sin embargo, en el caso de bcc el 68% del volumen está ocupado y el 32% está vacío. Una red con mayor factor de empaquetamiento (menor volumen desocupado) es más estable que una red con menor factor de empaquetamiento. Esta relación en función de la reactividad química implica que es más reactiva la martensita tipo  $\alpha'$  que la martensita hcp o la austenita fcc. Esta mayor susceptibilidad a reaccionar puede afectar en la resistencia frente a la corrosión localizada causada por el ión cloruro, especialmente cuando los aceros están sometidos a una carga mecánica externa.

#### **I.2.6. Corrosión de los aceros inoxidables de alta resistencia.**

Se han encontrado en la literatura muy pocos trabajos en relación a estudios de corrosión en aceros de alta resistencia. Se han realizado estudios básicos de corrosión bajo tensión y corrosión por fatiga con aceros austeníticos de alta resistencia [Nürnberg U. 1990], mostrando la alta resistencia de los aceros austeníticos a la corrosión. Sin embargo, esta resistencia está condicionada a la composición química de los aceros. En ambientes altamente contaminados con cloruros se han encontrado procesos de picadura en el acero 1.4401 (Cr17-Ni12-Mo2), sin embargo al aumentar el contenido y la proporción de aleantes (Cr17-Ni13-Mo5, Cr23-Ni17-Mo6-N3) esta susceptibilidad a los procesos de corrosión desaparece.

Los procesos de corrosión bajo tensión se basan en la rotura de la capa pasiva y corrosión del acero de forma localizada, que posteriormente, debido a la tensión a la que está sometido el acero producirá grietas que crecerán provocando la rotura del acero. En el caso del acero inoxidable bajo tensión los ambientes más susceptibles para que la corrosión bajo tensión aparezca son los ambientes carbonatados con alto contenido en cloruros, a alta temperatura y en aceros soldados. Sin embargo, estas limitaciones de aparición han fallado en experiencias reales como en piscinas cubiertas donde se ha encontrado este tipo de corrosión [Nürnberg U. 1996].

Desde el punto de vista de la composición química del acero, los aceros inoxidables aleados con Molibdeno y ricos en Níquel serán menos propensos a sufrir procesos de corrosión bajo tensión. El Molibdeno es beneficioso por inhibir los procesos de corrosión por picadura y el Níquel debido a su capacidad austenoestabilizante.

La influencia del contenido en Níquel en los procesos de corrosión bajo tensión de aceros inoxidables fue estudiada por Compson [Compson H.R. 1959], definiendo una concentración mínima de Ni en la aleación en torno al 20% para que el proceso de CBT no tenga lugar. La relación del contenido en Níquel con el proceso de corrosión bajo tensión fue definida por la denominada “curva Compson”. Aunque esta curva es aceptada por los investigadores, las condiciones de ensayo difieren mucho de las encontradas en la puesta en servicio de los aceros en el campo de la construcción, ya que los ensayos se realizaron con alambres de aceros inoxidables doblados en forma de U y expuestos a una disolución de  $MgCl_2$  a 150°C. Otros ensayos en condiciones más realistas han observado que los aceros más propensos a sufrir procesos de CBT son los aceros inoxidables con un contenido en Níquel inferior al 10% [Nürnberg U. 1990].

Aunque en la bibliografía no se han encontrado numerosos trabajos en los que se defina con claridad el umbral mínimo de cloruros que puede soportar un acero inoxidable de alta resistencia. En la actualidad se están empezando a encontrar ensayos en los que comparan la susceptibilidad a sufrir CBT en diferentes tipos de aceros inoxidables [Wu Y. 2009, Nürnberg U. 2007] concluyendo que cuanto mayor es el contenido en Ni y Mo, mayor resistencia frente a la corrosión presentan los aceros.

También se está comenzando a estudiar el papel de la transformación martensítica en los procesos de CBT [Wu Y. 2009].

Debido al vacío de conocimiento frente a la corrosión de los acero inoxidable de alta resistencia cuando están en contacto con el hormigón contaminado con iones cloruros, en este trabajo se plantea un amplio estudio frente a la corrosión en el acero inoxidable 1.4436 (Cr17-Ni13-Mo3), con el fin de estudiar la durabilidad de este tipo de aceros para su uso en estructuras pretensadas, en el que además de la adición de iones cloruro al medio, también se han considerado parámetros como el nivel de carga mecánica al que está sometido el acero y la influencia de la temperatura en los procesos de corrosión por picadura.

### **I.3. Acero Galvanizado para pretensado.**

#### **I.3.1. Introducción.**

El acero galvanizado es un material compuesto en el que un acero convencional se recubre de una capa de Zinc con el fin de actuar de ánodo de sacrificio frente al ataque de agresivos, aislando y protegiendo al acero base del medio hasta el agotamiento de la capa externa de Zinc.

Los principales métodos de galvanización son [Yeomans S.R. 2004]:

- Mediante Electrodeposición.
- Mediante recubrimiento en polvo
- Mediante pinturas.
- Mediante inmersión en caliente.

De entre todos los métodos, destaca el proceso de galvanización en caliente, el cual es el método más utilizado en el campo de la construcción [Porter F. 1991]. El método consiste en la inmersión del acero a recubrir en un baño de Zn fundido, el recubrimiento se produce por reacción del hierro con el Zn a altas temperaturas resultando un recubrimiento galvanizado compuesto por distintas fases Fe/Zn. El proceso consta de las siguientes etapas [Langill T.J. 2004]:

### Preparación y limpieza de la superficie.

Este es necesario para conseguir una capa galvanizada adherente. El proceso se fundamenta en una limpieza con una base fuerte, como sosa cáustica. Esta primera limpieza se utiliza para la eliminación de productos de base orgánica que puede tener el acero base, tales como grasas y restos de pintura.

Seguido al proceso de limpieza cáustica, le sigue un baño ácido con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o con  $\text{HCl}$ , para eliminar los restos de óxidos y herrumbre de la superficie. Terminando el proceso de limpieza con un baño de agua para eliminar los restos de ácido sobre la superficie.

### Fluxado.

El fluxado consiste en un baño de  $\text{ZnNH}_4\text{Cl}$  con el cual se previene la oxidación del acero base antes de ser sumergido en el baño de Zn fundido.

### Galvanización.

La galvanización consiste en sumergir el acero en un baño de Zn fundido en un rango de temperaturas entre 435 y 450°C. El baño contiene al menos un 98% de Zn puro y presenta otros componentes en menor proporción como Níquel, Aluminio, Plomo y Estaño. Estos componentes minoritarios mejoran el resultado final del recubrimiento galvanizado.

El acero sumergido en el baño de Zn fundido sufre una reacción a altas temperaturas produciéndose una difusión del Fe hacia el baño, teniendo como consecuencia la formación de unas capas aleadas Fe/Zn, las cuales disminuye la proporción de Fe conforme se alejan del acero base. Las capas aleadas que se forman son fácilmente diferenciables debido a sus propiedades, en la tabla I.4, se presentan las capas aleadas de un recubrimiento galvanizado y sus principales propiedades [American Society of Metals 1987].

Table I.4. Charateristic of alloy layers in hot-dip galvanized coatings on steel

Layer	Composition/ Fe %	Crystal structure	Characteristics.
Eta ( $\eta$ )	0.03	Hexagonal	Soft and ductile
Zeta ( $\xi$ )	5.7-6.3	Monoclinic	Hard and brittle
Delta ( $\delta$ )	7-11	Hexagonal	Ductile
Gamma ( $\gamma$ )	20-27	CUBic	thin, hard and brittle

Un factor importante a tener en cuenta en el proceso de galvanizado es el contenido en Silicio del acero base. Estudios han encontrado que dependiendo el contenido en Silicio del material cambia la estructura final de la capa galvanizada [Sandelín A.,1941].

En el campo de la construcción las armaduras de acero galvanizado se llevan utilizando desde 1930 en estructuras expuestas en ambientes agresivos debido a su buen comportamiento frente a la corrosión y su bajo coste. La primera estructura de la que se tiene información del uso de acero galvanizado como armadura en estructuras es en el puerto de las Bermudas. Se ha demostrado su eficiencia contra la corrosión en muchos estudios realizados con estructuras reales, en los que se ha documentado el aumento de la durabilidad de la estructura [ILZRO 1981, Swamy R.M. 1990, Yeomans 2001 S.R.].

### **I.3.2. Comportamiento Electroquímico del Zn en hormigón.**

El Zn en contacto con el medio acuoso reacciona vigorosamente con ácidos y bases fuertes. El rango de pH en los que el Zn no es estable está comprendido entre  $6 < \text{pH} < 12$ . Entre este rango de pH el Zn desarrolla una capa pasiva protectora en sus superficie quedando aislada del medio, presentando unas velocidades de corrosión muy bajas [Rotheli B.E. 1932].

En el intervalo de pH característicos del hormigón pH 12-14, el Zn no es estable y tiende a disolverse anodinamente produciéndose evolución de hidrógeno sobre su superficie. Numerosos autores han estudiado el comportamiento del Zn en este intervalo de pH mediante diferentes métodos de ensayo [Ishikawa T. 1969, Cornet 1968, Cornet 1966, Treadaway K.W. 1980, Bird C.E. 1964, Bird C.E. and Strauss. J.F. 1964, Bird C.E. 1967, Boyd W.K. 1968, Everett L.H. 1970, Duval R. 1974, Unz. M. 1978, Griffin



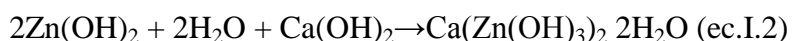
D.F 1969]. De dichos trabajos se deduce que el comportamiento del acero galvanizado en contacto con el hormigón contaminado con iones cloruros hay una mejora sustancial respecto al acero convencional sin galvanizar, aunque debido a la diferente metodología utilizada hay poca unanimidad en los resultados. Las conclusiones generales que se deducen de estos trabajos [Cornet I. 1980, Andrade C, 2004] son que el comportamiento del acero galvanizado depende de la alcalinidad del medio y que en el acero galvanizado se ha encontrado menor tendencia a la picadura que en el acero convencional.

### **I.3.3. Pasivación del acero galvanizado en medios alcalinos.**

La rápida disolución de la capa externa de Zn del acero galvanizado por la toma en contacto con la fase acuosa alcalina de los poros del hormigón hace que tenga lugar la oxidación del Zn y que pueda reaccionar con el medio formando productos sobre la superficie que llegan a pasivar la superficie del acero. La formación de productos de oxidación del Zn, en contacto con el medio alcalino, está relacionada con el pH del medio de exposición. Así, para  $\text{pH} < 12,9$  el principal producto de reacción es el  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  y para  $\text{pH} > 12,9$  el producto de oxidación mayoritario es el complejo  $\text{ZnO}_2^{2-}$  y  $\text{ZnO}$  [Bird C.E. 1964, Grauer R. 1972].

En estudios realizados en un rango de pH entre 12-14, con y sin presencia de iones Calcio en el medio como componente de la fase acuosa del hormigón, se ha encontrado que en el intervalo de pH 12-13,2 la capa galvanizada se disuelve a velocidades lentas, sin embargo, al aumentar el pH del medio ( $\text{pH} > 13,2$ ) el recubrimiento galvanizado se oxida de forma muy activa, disolviéndose [Macias A. 1987], confirmando los resultados publicados anteriormente [Duval R., 1974, Everett L.H. 1970, Unz M.1978].

Los productos de pasivación del Zn en medios alcalinos ricos en Calcio, como son los del hormigón, fueron descritos por primera vez por Lieber y Gebauer [Lieber W. 1969] siendo identificados como hidroxizincato cálcico ( $\text{HZnCa}$ ). La secuencia de reacciones que describe el proceso de formación de este compuesto según las ecuaciones I.1 y I.2 [Liebau F. 1972]:



La formación del CaHZn sólo está favorecida para  $\text{pH} < 13,2$ , tal y como se estudió mediante espectroscopia electrónica de barrido, a partir de este valor de pH el producto de oxidación del Zn es ZnO el cual no presenta propiedades pasivantes [Blanco M.T. 1984]. A  $\text{pH} < 13,2$ , una vez formada la capa pasivante de hidroxizincato la estabilidad de la capa no se ve modificada por aumentos de pH hasta un umbral de 13,6, manteniendo sus propiedades pasivantes intactas [Blanco M.T. 1984, Macias A. 1986].

#### **I.3.4. Comportamiento del acero galvanizado en medios alcalinos clorurados.**

Según los estudios realizados con armaduras galvanizadas en hormigón o en disoluciones alcalinas que simulan la fase acuosa de los poros de hormigón, el acero galvanizado presenta una mayor resistencia a la corrosión por picadura que las armaduras convencionales [Ishikawa T. 1969, Cornet I. 1968, Cornet I. 1966, Treadaway K.W. 1980, Bird C.E. 1964, Bird C.E. and Strauss J.F.. 1964, Bird C.E. 1967 C.E., Boyd W.K. 1968, Everett L.H. 1970, Duval R. 1974, Unz. M. 1978, Griffin D.F. 1969). Experiencias en el laboratorio han encontrado valores similares de concentración umbral de cloruros cuando el acero galvanizado estaba expuesto al medio sin pasivar que pasivado previamente [Macias A. 1990].

Estudios mediante métodos potenciostáticos para encontrar el umbral de cloruros en medios de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat. han señalado una concentración crítica de cloruros en torno a 0,5M (cerca a la concentración de cloruros en el mar), valor muy superior al encontrado en el acero convencional (0,08M). Sin embargo otros trabajos realizados en el mismo medio mediante medidas de Rp han encontrado mayores valores de cloruros en torno a 1M [Andrade C. 1989]. Esta alta dispersión de valores encontrada es debida a la diferente metodología utilizada.

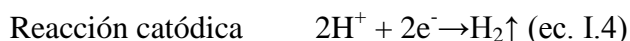
Una conclusión importante deducida de ensayos en disoluciones de base  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y distintas adiciones de KOH y NaCl, es que en el rango de pH donde la capa pasiva se forma  $\text{pH} < 13,2$ , la concentración crítica que soporta el acero no varía,

manteniéndose en 0,9M. Sin embargo al aumentar el pH del medio por encima de 13,2 la adición o no de cloruros no influye en el comportamiento del acero ya que la disolución de la capa galvanizada es total debida a la no pasivación del acero [Macias A. 1990]

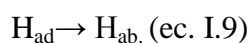
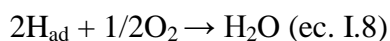
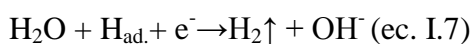
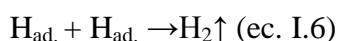
### **I.3.5. Etapa de evolución de Hidrógeno del acero galvanizado en medio alcalino.**

La etapa de evolución de hidrógeno que sufre de forma espontánea el Zn en medios alcalinos como el hormigón es el factor limitante de su uso como armaduras en estructuras tanto en hormigón como en hormigón pretensado. Por un lado el hidrógeno gaseoso generado puede provocar un descenso en la unión galvanizado-hormigón, perdiendo adherencia y por otro el hidrógeno generado puede llevar a la armadura a sufrir procesos de fragilización.

Al entrar en contacto el Zn con el medio alcalino se produce, la disolución anódica del Zn y como reacción catódica la evolución de hidrógeno sobre la superficie galvanizada, siguiendo las siguientes semi-reacciones redox (ecuaciones I.3 y I.4):



Previo a la formación de hidrógeno molecular ( $\text{H}_2$ ), el protón generado durante la reducción del agua puede llegar a absorberse dentro del recubrimiento galvanizado. El mecanismo que sigue el protón tanto para generar hidrógeno molecular como para quedar absorbido en la capa galvanizada viene definido por la siguiente secuencia de reacciones descritas en las ecuaciones I.5-I.9 [Riecke 1979]:



La última reacción (ec I.9) es la única que puede inducir los problemas de fragilización en los aceros galvanizados. Por esta razón la etapa de evolución de hidrógeno es tan importante a la hora del uso del acero galvanizado como armadura del pretensado.

El proceso de evolución de hidrógeno (al igual que la pasivación del acero galvanizado) está íntimamente relacionado con el contenido en álcalis del hormigón, ya que la etapa de evolución cesa cuando sobre la superficie del acero se forma la capa aislante de hidroxizincato cálcico.

Estudios en mortero con armaduras galvanizadas han revelado que el acero galvanizado se pasiva durante las primeras horas de la toma en contacto con el medio alcalino [González J.A. 1984], inhibiendo la evolución de hidrógeno sobre el acero. Sin embargo, en Inglaterra (1991) se detectaron fallos en estructuras pretensadas galvanizadas en contacto directo con el hormigón, posiblemente asociados a procesos de fragilización por hidrógeno [Hampejs G. 1991]. Debido a este problema países como Alemania prohibieron el uso de las armaduras galvanizadas de pretensado. La Federación del Pretensado (FIP) determinó que los problemas de fragilización podrían estar debidos a:

- Al tratamiento previo a la galvanización en caliente de limpieza con ácidos.
- A las primeras horas de toma en contacto con los materiales de base cemento.

Investigaciones recientes de la medida de hidrógeno en el interior del acero durante el proceso de galvanización han descartado que los fenómenos de fragilización se produzcan durante el proceso de limpieza previo a la galvanización (J. Carpio 2009).

Respecto al riesgo de sufrir fenómenos de fragilización durante la toma en contacto con el hormigón hay un vacío de conocimiento. Si bien se han encontrado en la literatura estudios en los que se confirmaban riesgos de fragilización [Riecke 1979], estos fueron realizados en condiciones extremas: con aceros galvanizados de poco espesor de recubrimiento galvanizado ( $30\mu\text{m}$ ) y en disoluciones de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

polarizando el acero por debajo del potencial de reducción del agua, inhibiendo de esta forma la formación de la capa pasiva de  $\text{HZnCa}$ . Otros autores no encuentran signos de fragilización en aceros galvanizados de pretensado en contacto con hormigón pasados tres años, eso sí, condicionan sus resultados al tipo de cemento empleado [Branchet M. Raharinaivo A. 1975, Brachet M. 1977]. También existen estudios realizados mediante medidas de hidrógeno acumulado después de realizarse ensayos FIP de fragilización modificados, en los que no se han encontrado procesos de fragilización en aceros galvanizados [Yamaoka Y. 1986].

Debido a la falta de resultados encontrados en la bibliografía, durante este trabajo se ha llevado a cabo un estudio del acero galvanizado de alta resistencia, atendiendo tanto a su resistencia frente al ataque del ión cloruro, como analizando los factores que inducen procesos de fragilización por hidrógeno.

## **II. OBJETIVOS.**

Tal y como se ha comentado en el apartado de introducción, los aceros convencionales de pretensado presentan baja resistencia al ataque del ión cloruro siendo esta una de las principales causas de pérdida de durabilidad de las estructuras pretensadas. Con el fin de incrementar la durabilidad de las estructuras de pretensado en ambientes con riesgo de encontrar alto contenido en cloruros, limitando su vida en servicio, se plantea el empleo de otros aceros de alta resistencia con mejores respuestas frente a la corrosión causada por el ión cloruro, como el acero galvanizado e inoxidable. La escasez de conocimiento en lo relativo a la respuesta a la corrosión de este tipo de aceros ha sido el principal objetivo de esta tesis doctoral.

Por tanto, durante el desarrollo del presente trabajo de investigación se han abordado dos objetivos principales:

I. Evaluación de los procesos de pasivación y frente a la corrosión por picadura inducida por el ión cloruro de dos tipos de aceros de alta resistencia (inoxidable y galvanizado), comparando su resistencia frente a la corrosión con la respuesta del acero convencional de pretensado.

II. Estudio de los problemas de corrosión bajo tensión y fragilización por hidrógeno que pueden presentar ambos materiales alternativos a los aceros convencionales de pretensado, cuando están sometidos a situaciones de carga similares a la puesta en servicio en las estructuras pretensadas.

Con el fin de alcanzar el primer objetivo se han planteado varios objetivos secundarios tales como:

- Estudio de la influencia del pH alcalino, característico de la fase acuosa de los poros de hormigón, en la pasivación de los materiales evaluados.
- Estudio de la rotura de la capa pasiva y comienzo de procesos de picadura debido a la presencia de iones cloruro en el medio.

- Estudio de factores externos en el comportamiento de pasivación y corrosión por picadura como: la temperatura y el estado tensional del acero.

Estos objetivos secundarios se han realizado mediante técnicas electroquímicas de voltametría cíclica, resistencia a la polarización, estudio del potencial de corrosión y ruido electroquímico de potencial.

Para desarrollar el segundo objetivo se ha dividido el trabajo en dos objetivos específicos:

- Identificar el riesgo de sufrir procesos de CBT y FH en los aceros inoxidable y galvanizados de alta resistencia mediante métodos normalizados en aceros de alta resistencia convencionales.
- Desarrollo de nuevos procedimientos para el estudio de CBT y FH adaptados al objetivo y tipo de acero. Para ello se han utilizado métodos basados en la búsqueda de los parámetros que inducen estos fenómenos, evaluándose el nivel de daño que pueden soportar antes de la aparición de los fenómenos de CBT y FH en los aceros alternativos a los aceros de pretensado convencionales.

Esta segunda parte se ha desarrollado, apoyándose en los estudios electroquímicos de los aceros objeto de estudio, realizados en el apartado I, mediante distintos tipos de ensayos mecánicos: a) ensayos a carga constante, b) ensayos de tracción rápida y c) ensayos a tracción lenta.

### **III. Parte experimental.**

El plan de trabajo para conocer el comportamiento frente a la corrosión de los aceros de alta resistencia se ha dividido en dos fases concordantes con los objetivos propuestos.

En una primera parte se ha estudiado el comportamiento electroquímico de los aceros de alta resistencia inoxidables y galvanizados en contacto con diversos medios alcalinos, con y sin presencia de iones agresivos, con el fin de evaluar las mejoras frente a la corrosión respecto al acero convencional de pretensado.

En la segunda parte del trabajo experimental, se ha evaluado con más detalle los posibles riesgos de corrosión bajo tensión y de fragilización por hidrógeno que pueden sufrir los materiales alternativos estudiados cuando se encuentran sometidos a carga mecánica. En el caso del acero inoxidable el estudio se ha centrado en el riesgo de sufrir corrosión bajo tensión debido a la acción del ión cloruro; y en el caso del acero galvanizado se ha evaluado el riesgo a sufrir fenómenos de fragilización por hidrógeno debido a la interacción de la capa externa del Zn con los medios alcalinos típicos del hormigón.

#### **III.1. Materiales. Procedencia, composición química, microestructura y propiedades mecánicas.**

Para el desarrollo del trabajo experimental se han utilizado tres tipos de acero trefilados, todos ellos de alta resistencia mecánica:

- 1) Acero convencional de alta resistencia de pretensado recibido en forma de alambre con un diámetro de 5mm.
- 2) Acero inoxidable de alta resistencia, tipo 1.4436 (316), recibido en forma de alambre con un diámetro de 3,5mm.



3) Acero galvanizado de alta resistencia de pretensado, recibido en forma de tendón de 7 alambres y en forma de alambre individual, presentando todos los alambres un diámetro de 5mm.

En la figura III.1 se muestran las fotografías de los aceros, la figura III.1a corresponde al acero convencional de pretensado, III.1b al acero inoxidable de alta resistencia y las figuras III.1c y III.1d corresponden al acero galvanizado de alta resistencia en forma de alambre y tendón respectivamente.

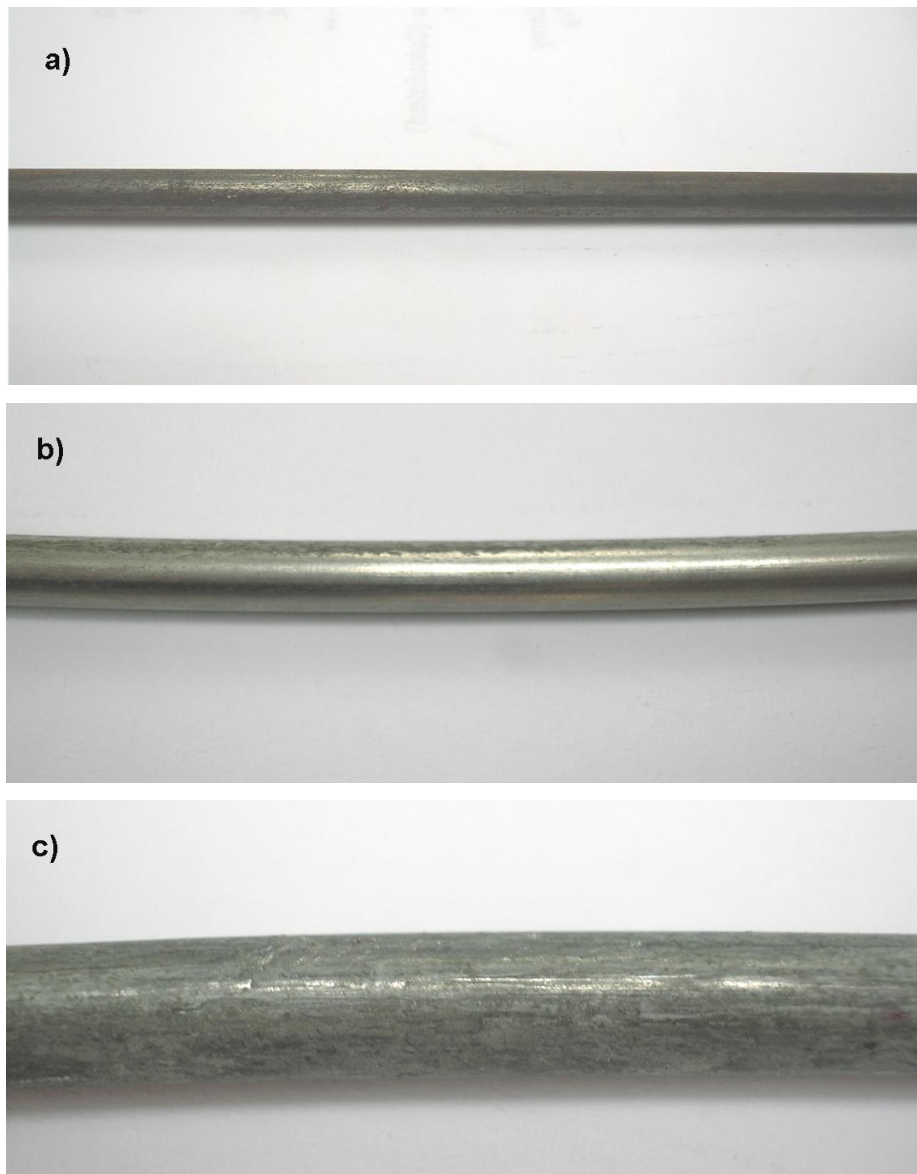




Figure III.1. Materials. a). convencional steel wire. b). high strength stainless steel wire. c). High strength galvanized wire and d). High strength galvanized tendon.

Los tres materiales fueron recibidos de distintas industrias fabricantes, aunque el acero inoxidable de alta resistencia aún no está comercializado para el uso de armadura en estructuras pretensadas.

La composición química de los aceros de alta resistencia vino dada por el fabricante, aunque en el caso del acero inoxidable y del acero galvanizado se realizaron ensayos adicionales de composición química específicos:

- El acero inoxidable fue sometido a un proceso de determinación gravimétrica con el fin de conocer con exactitud la proporción de aleantes minoritarios, tales como el porcentaje de C y Mo.
- En el caso del acero galvanizado se estudió la proporción de Fe/Zn que poseían las capas aleadas mediante EDAX. La proporción de estos metales contribuye a la identificación de las subcapas aleadas del recubrimiento galvanizado.

La microestructura de los tres aceros fue revelada en probetas cortadas tanto en sentido longitudinal como en el transversal para estudiar las posibles modificaciones microestructurales que pueden sufrir los aceros debido al proceso de trefilado. El proceso de preparado de muestras para su posterior revelado fue común para los tres aceros:

- 1) Embutido de muestras en bakelita tanto en sentido longitudinal como transversal al eje del acero.
- 2) Pulido de muestras con diferente grado de lijas hasta alcanzar un pulido con paño de 3 $\mu$ m.

El ataque químico utilizado para el revelado de la microestructura de los aceros fue diferente para cada caso. El acero convencional y el acero galvanizado fueron revelados mediante inmersión en una disolución de Nital (HNO<sub>3</sub> 5%), durante un tiempo de inmersión en la disolución de 2-3 minutos, sin embargo, para el revelado de las subcapas aleadas del recubrimiento galvanizado no excedió 1 minuto. Para el revelado de acero inoxidable se utilizó agua regia modificada, de composición HCl/HNO<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH (3:1:1), la inmersión en este caso fue de 1,5-2 minutos.

Las propiedades mecánicas se determinaron mediante ensayos de tracción siguiendo la norma UNE-EN ISO 15630-3. Los parámetros evaluados mediante las curvas tensión-deformación ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) obtenidas han sido:

- 1) La resistencia máxima a tracción.
- 2) El límite elástico.
- 3) La deformación máxima.
- 4) La reducción de área.

Estos parámetros se tomaran como referencia para el estudio de la pérdida de propiedades mecánicas debido a la aparición de procesos de corrosión bajo tensión (CBT) y fragilización por hidrógeno (FH).

## **III.2. Ensayos de corrosión.**

### **III.2.1. Preparación de muestras.**

La preparación de los aceros dependió del nivel de carga al que estuvo sometido el acero durante el ensayo de corrosión.

### **III.2.1.1. Aceros de alta resistencia sin someter a tensión.**

Los tres tipos de acero de alta resistencia actuaron como electrodos de trabajo en la aplicación de diversas técnicas electroquímicas. Se cortaron a una longitud de 6cm, tal y como se recibieron de fábrica.

Una vez cortadas las muestras, las superficies del acero convencional se limpiaron mediante un decapado con una mezcla de HCl:H<sub>2</sub>O (1:1) y 3g/l de urotropina durante dos minutos. Este proceso de decapado permite la eliminación de los óxidos formados con la atmósfera y del tratamiento final en fábrica (fosfatado), quedando la superficie libre de óxidos. La adición de la urotropina asegura que el reactivo decapante no corroa el acero base. Una vez decapados los aceros se pesaron y se encintaron con el fin de delimitar un área fija de exposición a los medios agresivos, la superficie libre de exposición al medio fue de 1,57cm<sup>2</sup>.

A los aceros inoxidable y galvanizados no se les realizó ningún tipo de ataque para decaparlos, solamente se les realizó un lavado en baño de ultrasonidos con agua destilada durante dos minutos. Una vez limpios se secaron con acetona, se pesaron y se encintaron mostrando una superficie de exposición de 0,9 y 1,57 cm<sup>2</sup>, para el acero inoxidable y para el acero galvanizado respectivamente.

### **III.2.1.2. Aceros de alta resistencia sometidos a tensión.**

El acero inoxidable de alta resistencia se cortó a una longitud de 35cm para los ensayos de tracción para el acoplamiento en la máquina de tracción. La superficie de ensayo de los aceros inoxidables de alta resistencia en los ensayos de corrosión bajo carga fue de 10cm<sup>2</sup>.

El acero galvanizado se cortó a distintas longitudes dependiendo del material ensayado (alambre o tendón). Los alambres se cortaron a una longitud de 35cm, sin embargo, los tendones se cortaron a 1,5 y 2,5m dependiendo del ensayo realizado. Los alambres galvanizados ensayados presentaban una superficie de exposición de 15,7cm<sup>2</sup>, mientras que los tendones galvanizados la superficie fue de 70,5 cm<sup>2</sup>, debido a la diferente celda de ensayo utilizada en éstos.

### III.2.2. Medios agresivos.

Con los medios de ensayo se intentó reproducir el pH alcalino de la fase acuosa de los poros del hormigón. Los medios alcalinos utilizados como electrolito en los ensayos de corrosión se basaron en una disolución de hidróxido cálcico saturada, a la cual se adicionaron distintas concentraciones de hidróxido potásico o hidróxido sódico. Según el tipo de ensayo las disoluciones fueron contaminadas con diferentes concentraciones de ión cloruro, que variaron según el tipo de acero de trabajo debido a la diferente susceptibilidad a la corrosión por el ión cloruro.

Como disolvente se utilizó agua destilada descarbonatada en todos los casos. La descarbonatación del agua se llevó a cabo mediante ebullición del agua destilada durante media hora. Una vez pasado ese tiempo de ebullición, el agua se trasvasó a un reservorio en ausencia de aire para evitar la carbonatación del agua debido a la solubilización del  $\text{CO}_2$  atmosférico, hasta alcanzar la temperatura ambiente.

#### III.2.2.1. Disoluciones en ensayos de corrosión sin tensión.

Las disoluciones alcalinas para conseguir los niveles de pH característicos deseados fueron comunes para los tres aceros:

- a)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat.  $\text{pH}_{\text{carcterístico}}$  12,5 (T: 25°C)
- b)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat. + KOH 0,2M  $\text{pH}_{\text{carcterístico}}$  13,2 (T: 25°C)
- c)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat. + KOH 0,5M  $\text{pH}_{\text{carcterístico}}$  13,5 (T: 25°C)

Con el fin de inducir procesos de corrosión localizada los medios alcalinos se contaminaron con distintas concentraciones de ión cloruro, añadido en forma de NaCl. La concentración de contaminante dependiendo del acero de trabajo fue:

- 1) Acero Convencional de alta resistencia para pretensado,  $[\text{Cl}^-]$ : 0,01 / 0,03/ 0,05/ 0,1/ 0,2/ 0,5/1,0M.
- 2) Acero Inoxidable de alta resistencia,  $[\text{Cl}^-]$ : 0,5/ 0,75/ 1,0/ 1,5/ 2,5M.

3) Acero Galvanizado de alta resistencia para pretensado,  $[Cl^-]$ : 0,5/ 0,75/ 1,0/ 1,5/ 2,5M.

La mayor parte de los ensayos se realizaron a 25°C tanto en presencia como en ausencia de agresivos, para ello las celdas de ensayo se mantuvieron en un baño termostatzado. En el caso del acero galvanizado sin adición de contaminantes en los tres medios alcalinos y en el caso del acero inoxidable en medio de pH 13,2 con las distintas adiciones de ión cloruro, también se realizaron ensayos a una temperatura constante adicionales a 5 y 50°C.

#### **III.2.2.2. Disoluciones en ensayos de corrosión con tensión.**

Las disoluciones empleadas en los ensayos de corrosión bajo carga en el acero inoxidable fueron los mismos que los empleados en los ensayos sin carga. Sin embargo, en los ensayos realizados con acero galvanizado de alta resistencia se emplearon medios alcalinos barriendo un rango de pH comprendido entre 12,5 y 13,5, pero en ningún caso estuvieron contaminados con NaCl, los medios fueron:

- a)  $Ca(OH)_2$  sat.  $pH_{carcterístico}$  12,5 (T: 25°C)
- b)  $Ca(OH)_2$  sat. + NaOH 0,1M  $pH_{carcterístico}$  12,8 (T: 25°C)
- c)  $Ca(OH)_2$  sat. + KOH 0,2M  $pH_{carcterístico}$  13,2 (T: 25°C)
- d)  $Ca(OH)_2$  sat. + KOH 0,5M  $pH_{carcterístico}$  13,5 (T: 25°C)

Al igual que en el caso de los ensayos de corrosión sin tensión el disolvente fue agua destilada decarbonatada, realizándose los ensayos en condiciones isoterma a T:25°C.

#### **III.2.3. Celda electroquímica.**

La celda empleada en cada ensayo depende del nivel tensional del acero en el ensayo. Dentro de los ensayos bajo carga se utilizaron dos tipos de celda dependiendo si el ensayo tuvo lugar sobre alambres o sobre tendones.

### III.2.3.1. Celda electroquímica en ensayos sin tensión.

La celda utilizada en los ensayos de corrosión sin tensión fue una celda de tres electrodos. Debido a los altos valores de pH que presentaban las disoluciones, las celdas eran de polietileno para evitar que sufrieran ataque alcalino. La figura III.2 muestra un esquema del tipo de celda empleada. Los componentes de la celda electroquímica fueron:

- Electrodo de trabajo: Acero de alta resistencia en estudio, previamente encintado para delimitar el área de ensayo.
- Electrodo de referencia: Se emplearon dos tipos de electrodo, Electrodo de Calomelanos Saturado (E: +276mV vs. ENH) y electrodo de Plata-Cloruro de Plata (E: +224mV vs. ENH). Para unificar los valores en esta tesis todos los valores de potencial están referidos al electrodo de Calomelanos Saturado (SCE).
- Contra-electrodo (electrodo auxiliar): Barra de grafito de 5mm de diámetro y 6cm de longitud.

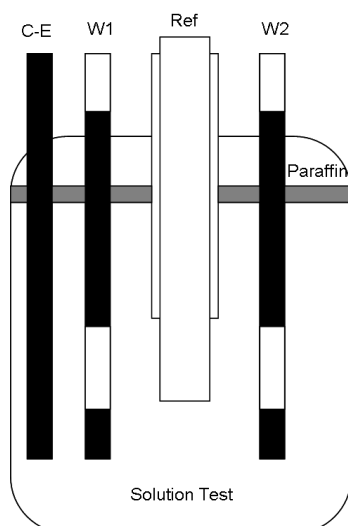


Figure III.2. Electrochemical Cell used in corrosion tests without load.

### III.2.3.2. Celda electroquímica en ensayos con tensión.

#### *Alambres individuales.*

Para la realización de los ensayos de corrosión con tensión en alambres, se utilizó una celda de corrosión cilíndrica de metacrilato con una longitud de 10cm y un diámetro de 15cm. La celda estaba recubierta por una camisa que permitía la recirculación de agua para el control de la temperatura. En la figura III.3 se presenta un dibujo esquemático de la celda. Los componentes de la celda en este caso fueron los mismos que en el caso de la celda de corrosión sin tensión, salvo el contra-electrodo que fue una malla con forma de cara lateral de cilindro de acero inoxidable con la misma altura que la celda.

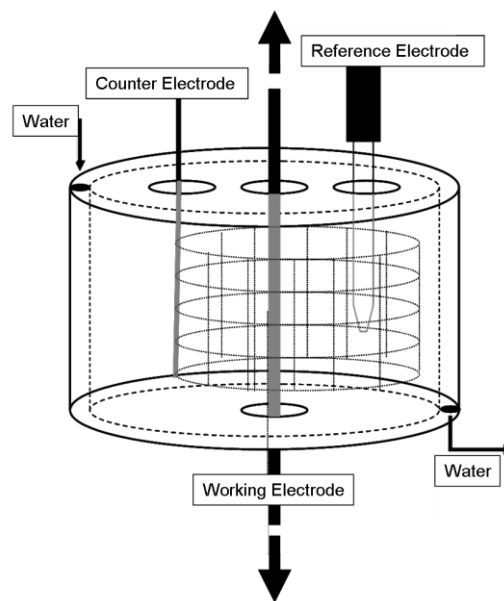


Figure III.3. Schematic view of corrosion cell used in under load tests.

#### *Tendones completos.*

La celda de corrosión bajo carga para tendones tenía forma cilíndrica de mayor longitud que la utilizada para los alambres individuales. En la figura III.4 se muestra una fotografía de la celda de corrosión durante un ensayo. La longitud de la celda era de 40cm y tenía un diámetro de 20cm. Estaba realizada en metacrilato y poseía un



serpentín alrededor de la celda para poder controlar la temperatura del ensayo. Como contra-electrodo en este caso se utilizó una malla de Ti/Pt que envolvía al tendón galvanizado.



Figure III.4. Electrochemical cell used in corrosion test under load with tendons.

#### **III.2.4. Técnicas electroquímicas utilizadas.**

Para estudiar la formación de la capa pasiva y la susceptibilidad de corrosión por picadura, debido a la presencia del ión cloruro en los distintos tipos de aceros de alta resistencia, se han empleado diferentes técnicas electroquímicas. A continuación se describen las condiciones de ensayo para cada técnica y los parámetros que se analizaron a partir de ellas.

##### **III.2.4.1. Voltametría cíclica.**

El registro de las curvas cíclicas (V-i) persigue el estudio de varios parámetros electroquímicos:

- a) La detección de los potenciales de oxidación que determinan el comportamiento del material tanto en la formación de la capa pasiva y los potenciales de rotura de la misma como consecuencia del ataque por el ión cloruro (corrosión por picadura).

b) Cálculo de la de la carga electroquímica (Q) ocasionada por la formación de la picadura por parte del ión cloruro.

En este trabajo se realizaron ensayos de voltametría cíclica sobre los distintos aceros objeto de estudio. Las curvas se llevaron a cabo en los medios alcalinos contaminados y sin contaminar descritos en el apartado III.2.2.1.

Para todos los casos la velocidad de barrido fue de 1mV/s, Las curvas V/i se barrieron desde un potencial catódico en sentido anódico hasta un potencial de vuelta anódico. El rango de potenciales varió dependiendo del tipo de acero estudiado. En el caso del acero convencional e inoxidable el rango de potenciales barrido fue [-900, 900] mV vs. ECS ya que la formación de la capa pasiva y la reactividad con el medio agresivo se presentan en este rango de potenciales. En el caso del acero galvanizado se amplió el rango de potenciales a [-1050, +1000] mV vs. SCE para el registro y estudio de la etapa de evolución de hidrógeno.

El estudio de la capa pasiva se ha llevado a cabo en las disoluciones sin contaminar con ión cloruro. Con el registro de las curvas anódicas se pretende identificar los picos de oxidación y formación de la capa pasiva en el caso del acero convencional y galvanizado, y también el rango de transpasividad en el caso del acero inoxidable, asignándolos a los distintos procesos de oxidación de las especies con el apoyo de los datos de la bibliografía.

Con el fin de conocer la influencia de la temperatura en los procesos de corrosión y pasivación en el acero inoxidable de alta resistencia, se han realizado CV en todos los medios con y sin cloruros variando la temperatura del ensayo. Las temperaturas elegidas fueron 5°, 25° y 50°C. En el caso del acero galvanizado además se varió la temperatura en este rango con el fin de estudiar la influencia en la formación de la capa pasiva cuando el acero estuvo expuesto al medio agresivo durante 30 días, a las tres temperaturas de trabajo.

También mediante CV se estudió la variación de la resistencia frente a la corrosión por picadura en el acero inoxidable de alta resistencia cuando el acero estuvo sometido a carga. Para ello el acero fue sometido a una carga externa del 80% de su

carga máxima durante el ensayo. La preparación de las muestras, la celda y los medios de ensayo se han descrito en los apartados anteriores de ensayos bajo carga (III.2.2.1 y III.2.3.2.)

Los parámetros que se han analizado para el estudio de la capa pasiva son:

- 1) El potencial de corrosión, deducido de las curvas por el potencial en  $i=0$  ( $i_{\text{anódica}}=i_{\text{catódica}}$ ) en el sentido anódico del barrido.
- 2) La densidad de corriente residual de pasivación ( $i_{\text{pass}}$ ), calculada como la intensidad media en la meseta de pasivación.
- 3) La densidad de carga durante el proceso de pasivación ( $Q_{\text{pass}}$ ). Éste parámetro se ha calculado integrando el área de la curva desde el potencial de corrosión hasta el potencial de oxidación del agua (zona de pasividad). La conversión entre potencial y tiempo, se ha realizado mediante la velocidad de barrido, expresándose las medidas de carga ( $Q$ ) en Culombios.

En la figura III.5 se representan esquemáticamente los parámetros obtenidos a partir de las ciclovoltametrías.

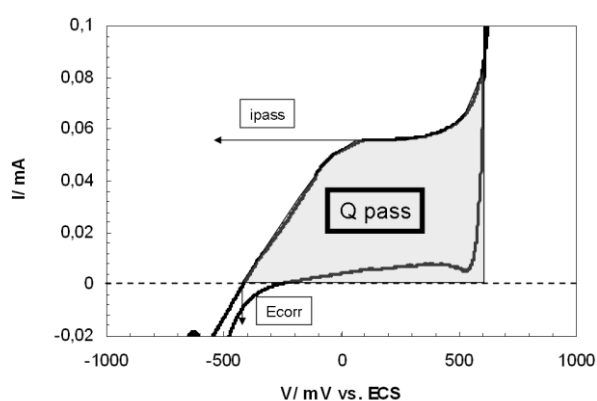


Figure III.5. Parameters deduced from the CV curve.

Al contaminar el medio con iones agresivos aparecen nuevos parámetros que permiten evaluar la resistencia del acero a la corrosión por picadura causada por el ión cloruro, tales como:

1) El potencial de picadura ( $E_{pic}$ ), definido como el valor límite de potencial a partir del cual se desarrollan picaduras. En la curva aparece representado por un aumento exponencial de la intensidad previo al potencial de oxidación del agua.

2) El potencial de repasivación ( $E_{rep}$ ), definido como el valor límite de potencial por debajo del cual el acero se mantiene pasivo. Se muestra en la curva de sentido catódico como el potencial en el cual acaba el proceso de oxidación ( $i > 0$ ) y comienzan los procesos de reducción ( $i < 0$ ).

3)  $E_{rep} - E_{corr}$  y  $E_{pic} - E_{rep}$ : Valores cualitativos que informan de la capacidad del acero para repasivar las picaduras formadas en el medio de ensayo agresivo.

4) Carga ocasionada durante el proceso de picadura ( $Q_{pic}$ ). Este parámetro informa de la carga provocada por el proceso de corrosión por picadura, pudiéndose cuantificar la pérdida de masa del material debido a la corrosión, es decir, cuantifica el daño causado por el ión cloruro. La forma de cálculo depende de la aparición o no del potencial de picadura antes del potencial de oxidación de agua. Los dos casos de cálculo son:

- Si  $E_{pic} > E_{oxH2O}$ . Al no aparecer incremento de corriente en la zona de pasivación en el barrido anódico no se produce carga en este semiciclo, ya que el aumento de corriente registrada es debida a la oxidación del agua sobre la superficie del acero, no suponiendo pérdida de masa en el acero. La carga total ( $Q_{tot}$ ) se calcula integrando el área de la curva detectada en el sentido catódico, entre el potencial de vuelta impuesto y el potencial de repasivación.
- Si  $E_{pic} < E_{oxH2O}$ . En este caso la capa pasiva se rompe y aparece un aumento en el valor de corriente exponencial que aumenta al aumentar el potencial. Para el cálculo de la carga ( $Q_{tot}$ ) hay que considerar,

además del área del bucle en el sentido catódico, el área que encierra este aumento de corriente desde el potencial de picadura hasta el potencial de vuelta fijado en la voltametría. La suma de ambas áreas corresponderá a la carga generada durante el proceso de picadura.

La figura III.6 muestra esquemáticamente la deducción de los potenciales de corrosión, picadura y repasivación y la figura III.7, muestra el cálculo de la carga en el caso en el que el potencial de picadura aparece antes del potencial de oxidación del agua (III.7.a y b) y cuando el potencial de picadura es anódico al potencial de oxidación del agua (III.7.c). La carga calculada como el área de la curva en el sentido anódico (entre el potencial de picadura y el potencial de vuelta impuesto se nombra como  $Q_1$ , mientras que la carga calculada en el sentido catódico de la curva (entre el potencial de vuelta y el potencial de repasivación) se nombra como  $Q_2$ , por tanto la carga total del sistema  $Q_{tot}$  será la suma de las dos cargas  $Q_1$  y  $Q_2$  en el caso que  $E_{pic} < E_{oxH_2O}$  y  $Q_{tot}$  será  $Q_2$  en el segundo caso ( $E_{pic} > E_{oxH_2O}$ ).

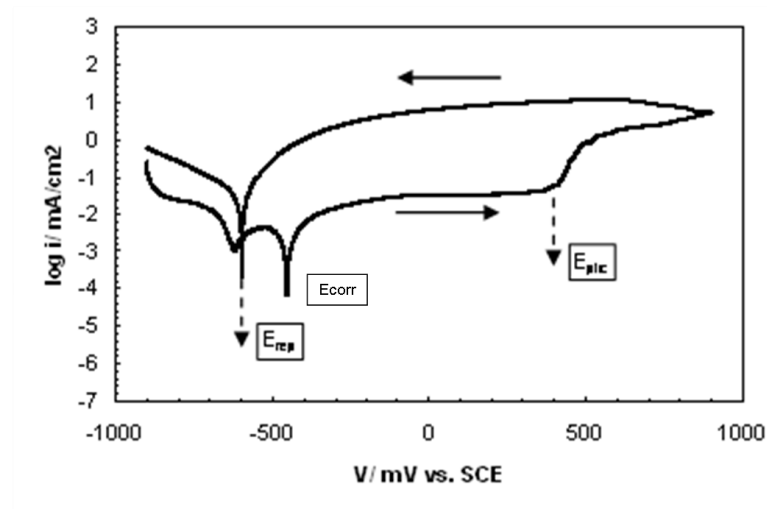


Figure III.6. Graphically determination of  $E_{corr}$ ,  $E_{pic}$  and  $E_{rep}$  from the curves registered.

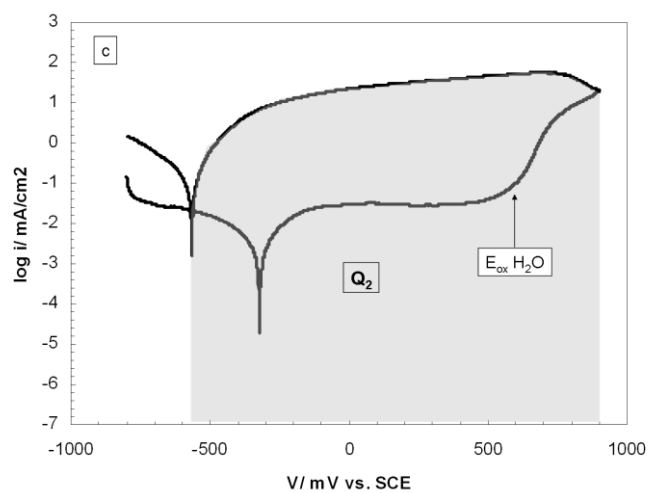
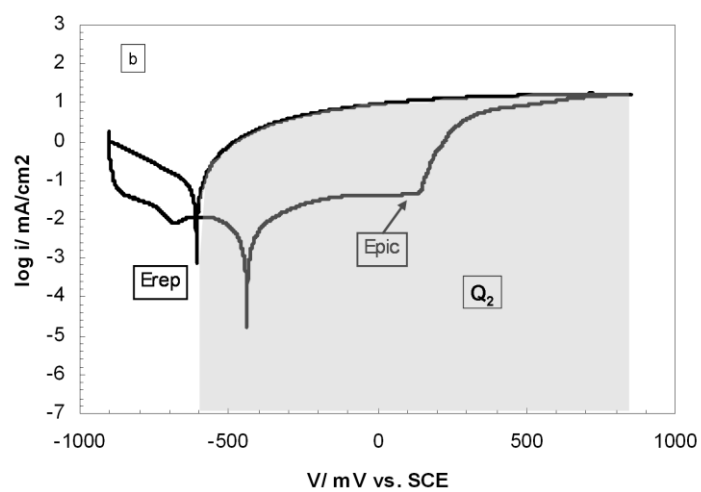
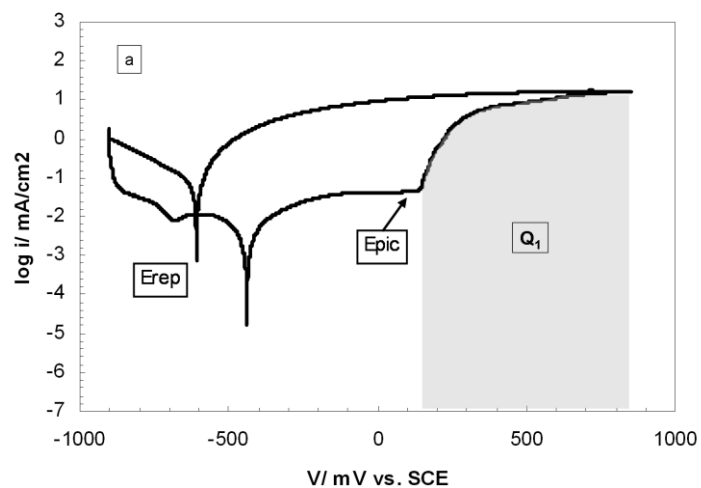


Figure III.7. a). Schematic determination of  $Q_1$  from  $E_{pit}$  (Pitting corrosion) to reverse potential when  $E_{pit} < E_{ox}H_2O$ . b). Schematic determination of  $Q_2$  from reverse potential to Repassivation potential when  $E_{pit} < E_{ox}H_2O$ . c) Schematic determination of  $Q_2$  from reverse potential to Repassivation potential when  $E_{pit} > E_{ox}H_2O$ .

Concluidas las voltametrías cíclicas, los aceros se observaron a la lupa con el fin de detectar inicio de picadura y restos de óxidos causados por los procesos de corrosión. Después, los aceros se limpiaron con agua destilada y se decaparon en baño de ultrasonidos con distintos agentes en función del acero de trabajo. Una vez los aceros estaban libres de óxidos, se les realizó otra inspección en la lupa para analizar las picaduras formadas en la superficie de los aceros. Los decapantes utilizados fueron una mezcla ácida HCl:H<sub>2</sub>O para el acero convencional, disolución de CINH<sub>4</sub> 20% para el acero galvanizado y agua destilada para la limpieza del acero inoxidable.

#### III.2.4.2. Medidas de Resistencia a la polarización. Rp y Ecorr.

La técnica de medida de la resistencia a la polarización permite calcular el valor de densidad de corriente del sistema. La técnica consiste en realizar un barrido en sentido anódico en el rango de potenciales  $E_{corr} \pm 10\text{mV}$ . El valor de la pendiente de la curva registrada es la resistencia a la polarización. La transformación de los valores de Rp en densidades de corriente ( $i_{corr}$ ) se realiza mediante la relación de Stern-Geary [Stern 1967] ec.III.1

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{ec.III.1})$$

Siendo  $i_{corr}$  la densidad de corriente, Rp la resistencia la polarización y B la constante de Stern-Geary.

El parámetro B se ha calculado experimentalmente para el caso del acero inoxidable de alta resistencia mediante las pendientes de Tafel, ya que no se ha encontrado en la bibliografía un consenso de este valor para este material. Se ha tomado un valor para el parámetro B de 31mV. El estudio de la constante B en el acero inoxidable se encuentra desarrollado en el Anexo A y en el siguiente apartado de la parte experimental. En el caso del acero convencional y del acero galvanizado se ha utilizado un valor de 26mV, ya que este es el más utilizado en la bibliografía debido a que los valores de B encontrados en estado activo y pasivo varían entre 6 y 52mV [Andrade C. 1986, Macias A.1990].

La evaluación del potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) informa de los distintos procesos electroquímicos que está sufriendo el acero en contacto con los medios de reacción. En los aceros se puede distinguir, de forma orientativa, si están en estado pasivo o activo por los valores de potencial, ya que el ennoblecimiento del potencial indicaría menor corrosión. En caso del acero galvanizado el potencial de corrosión se ha utilizado, además de orientar sobre la presencia de corrosión en los aceros, para controlar la duración de la etapa de evolución de hidrógeno, ya que esta reacción se caracteriza por alcanzar unos valores muy catódicos de potencial de corrosión ( $E < -1000\text{mV vs. SCE}$ ).

También se ha estudiado el potencial de corrosión mediante ensayos de ruido de potencial electroquímico. La metodología utilizada se expone en el apartado III.2.4.4. y los resultados obtenidos se exponen en el apéndice B.

Mediante medidas de  $i_{corr}$  se ha estudiado la formación de la capa pasiva en los tres aceros de alta resistencia y su reactividad cuando están expuestos a medios agresivos. El estudio se llevó a cabo en los diferentes medios alcalinos expuestos en el apartado III.2.2.1. con una duración de 30 días.

Mediante el cálculo de  $i_{corr}$  se ha evaluado el efecto de la temperatura en los procesos de corrosión en los aceros inoxidables y galvanizados. Las temperaturas utilizadas para estos ensayos fueron 5, 25 y 50°C, en los medios alcalinos contaminados con ión cloruro expuestos en el apartado III.2.2.1.

También se ha estudiado el efecto que tiene la aplicación de carga mecánica externa en la etapa de evolución de hidrógeno en los aceros galvanizados, cuando se exponen a diferentes medios alcalinos de pH 12,5, 12,8, 13,2 y 13,5. Para ello el acero se tensó al 80% de su carga máxima y se midió el  $E_{corr}$  y la  $R_p$  durante dos días. La preparación del acero y el tipo de celda utilizada se detallan en los apartados III.2.1.1., III.2.2.1 y III.2.3.2.

Con los valores recogidos de  $i_{corr}$  en función del tiempo se ha calculado la carga electroquímica que pasa durante el ensayo. Con estos valores de carga ( $Q$ ) se ha estimado la cantidad de masa de metal perdida aplicando la ley de Faraday, sabiendo



que con 96500C se depositan o pierden 1eq de material. La relación entre la masa pérdida y la carga se expresa en la ecuación III.2:

$$m = P_{eq} \int i_{corr} \cdot dt \quad (\text{ec.III.2.})$$

Siendo m, la masa perdida en gramos,  $P_{eq}$ , peso equivalente (definido como el peso atómico del metal dividido por el número de electrones intercambiados en la reacción) y la integral  $i_{corr} dt$ , es la carga (Q) del sistema en Culombios.

#### III.2.4.3. Cálculo de las pendientes de Tafel.

Con el fin de poder calcular el valor de densidad de corriente a partir de los valores obtenidos de resistencia a la polarización, se ha calculado el valor del parámetro B de la ecuación de Stern-Geary del acero inoxidable en medio alcalino. La determinación se realizó mediante el cálculo de las pendiente de Tafel, utilizando la aproximación de la ecuación de Butler-Volmer en la región de campo alto ( $E_{corr} \pm 120\text{mV}$ ).

Las muestras fueron cortadas y encintadas tal y como se explicó en el apartado III.2.1.1. y se expusieron a los tres medios alcalinos barriendo un rango de potenciales entre 12,5 y 13,5. La celda utilizada en estos ensayos es la misma que la utilizada en los ensayos de corrosión sin tensión. III.2.3.1.

Para el cálculo de las pendientes de Tafel se utilizaron dos aceros con la misma área de exposición para poder realizar el barrido de potencial en sentido anódico y catódico de forma independiente. Las muestras se expusieron al medio alcalino y se monitorizó el potencial de corrosión, cuando ambas muestras presentaron potenciales de corrosión similares, se pasó a realizar las polarizaciones.

Las polarizaciones se realizaron barriendo un rango de potenciales de  $E_{corr} \pm 600\text{mV}$  a una velocidad de 1mV/s. Utilizando la aproximación a campo alto, anteriormente mencionada, se calcularon las pendientes de Tafel catódica ( $b_c$ ) y anódica ( $b_a$ ), las cuales vienen definidas por las ecuaciones III.3 y III.4.

$$b_a = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot (1 - \alpha) \cdot F} \quad (\text{ec. III.3})$$

$$b_c = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot \alpha \cdot F} \quad (\text{ec. III.4})$$

Con la determinación de estos dos valores se calculó posteriormente el parámetro B de la ecuación de Stern-Geary, que queda definida por la ecuación III.5:

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3 \cdot (b_a + b_c)} \quad (\text{ec. III.5})$$

Los resultados obtenidos de las pendientes de Tafel y el cálculo del parámetro B en el acero inoxidable están incluidos en el Anexo A.

#### III.2.4.4. Ensayos de Ruido electroquímico.

Mediante este tipo de ensayos se evaluó la eficacia de la técnica de ruido electroquímico de potencial para la detección de los procesos de corrosión por picadura en los diferentes medios alcalinos contaminados con ión cloruro, en el acero inoxidable de alta resistencia.

La técnica consiste en el registro continuo del potencial a circuito abierto del electrodo de trabajo que en este estudio fue el acero inoxidable, expuesto a medios de pH 12,5, 13,2 y 13,5 contaminados con 0,5M de ión cloruro. Los datos registrados de potencial se estudiaron en el dominio de frecuencias mediante la Transformada Rápida de Fourier (FFT) y el Método de Máxima Entropía (MEM).

Una variación de la metodología de análisis es mediante el método “Shot Noise” [Sánchez-Amaya J.M. (2005)]. Los datos en dominio temporal recogidos se analizaron en pequeños “paquetes” de datos para transformarlos, mediante las dos transformadas comentadas, al dominio de frecuencias. Una vez convertidos los datos al nuevo dominio se analizó el valor de la pendiente del espectro y el límite cuando la frecuencia tiende a cero. Con estos sencillos parámetros y apoyados en estudios previos bibliográficos se pueden diferenciar los distintos procesos que está sufriendo el acero (corrosión o pasivación). Los ensayos realizados y la discusión de los resultados se exponen en el apéndice B.

### **III.2.5. Pérdidas gravimétricas.**

Mediante la pesada de las muestras decapadas antes y después de los ensayos de medida de Rp y CV se ha determinado la pérdida de masa durante la exposición de los aceros en los diferentes medios agresivos. Esta pérdida real de masa se ha comparado con la teórica calculada mediante la carga que pasa por el sistema (pérdida electroquímica). De esta forma se ha comprobado la veracidad de los valores calculados.

### **III.3. Ensayos de Corrosión Bajo Tensión (CBT) y de Fragilización por Hidrógeno (FH).**

Debido a que los objetivos de los ensayos realizados no fueron comunes para los distintos aceros utilizados en este estudio (acero inoxidable y acero galvanizado) se ha desarrollado este apartado en función del acero estudiado.

#### **III.3.1. Ensayos con acero galvanizado de alta resistencia.**

Los estudios realizados se han enfocado a la evaluación del riesgo a sufrir fenómenos de fragilización por hidrógeno del acero galvanizado en contacto con el medio alcalino. Con estos ensayos se han evaluado varios parámetros:

- a) La influencia de la alcalinidad del medio de exposición.
- b) El tiempo de exposición al medio alcalino.
- c) El nivel de carga al que se somete el material.
- d) La influencia del espesor del recubrimiento galvanizado.

##### **III.3.1.1. Influencia de la alcalinidad del medio de exposición.**

Exponiendo los aceros y tendones galvanizados de pretensado a los medios agresivos descritos en el apartado III.2.2.2., se ha estudiado la dependencia del pH del medio de exposición en los procesos de desprendimiento de hidrógeno y pasivación en estos aceros.

### III.3.1.2. Influencia del tiempo de exposición al medio alcalino.

También se estudió la dependencia del tiempo de exposición al medio alcalino durante el proceso de evolución de hidrógeno, para ello los aceros se ensayaron durante 6, 24 y 48 horas al medio alcalino antes de proceder a su rotura.

### III.3.1.3. Influencia del nivel de carga del acero.

Para el estudio de la influencia del nivel de carga al que está sometido el acero en contacto con el medio alcalino, se estudiaron dos niveles de carga. Los niveles de carga utilizados se representan en la figura III.8, éstos fueron:

- 80% de su carga máxima, en la zona elástica del acero en torno a 0,09% de deformación. Con este estado tensional se simuló las condiciones de puesta en servicio del acero de pretensado
- Deformación aproximada de un 2,5%, en la zona plástica del acero.

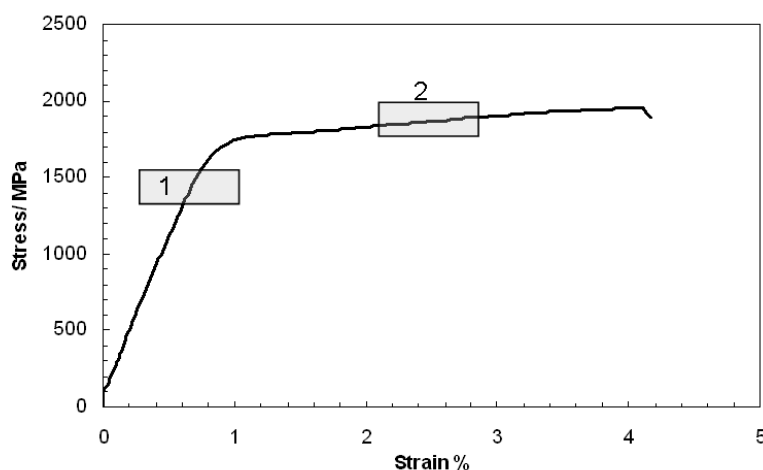


Figure III.8. Load levels in HE tests for high strength galvanized wires and tendons.

### III.3.1.4. Influencia del espesor del recubrimiento galvanizado.

Con el fin de estudiar la influencia del espesor del recubrimiento galvanizado en el proceso de fragilización por hidrógeno se han realizado los ensayos con dos

materiales galvanizados de distinto espesor de capa galvanizada, G1 y G2 cuyos valores de espesor de capa se exponen en el apartado de resultados IV.1.3.1

### III.3.1.5. Determinación de la presencia de hidrógeno en el acero.

La detección de hidrógeno dentro del tendón se realizó utilizando un método volumétrico desarrollado en el *Laboratoire Central des Ponts et Chaussées* (LCPC) de Nantes, por L. Gaillet [Gaillet 2005]. El dispositivo y montaje de la técnica se muestra en la figura III.9. El método desarrollado está basado en trabajos anteriores de Quintana para aceros convencionales [Quintana 1984], y consiste en sumergir piezas de los aceros que han sido sometidos bajo carga al medio agresivo en un baño de mercurio desaireado. El hidrógeno acumulado durante la exposición al medio difundirá hacia el baño de mercurio y debido a su menor densidad se acumulará en la parte superior del dispositivo, donde hay un dispositivo graduado para la medida de volumen.

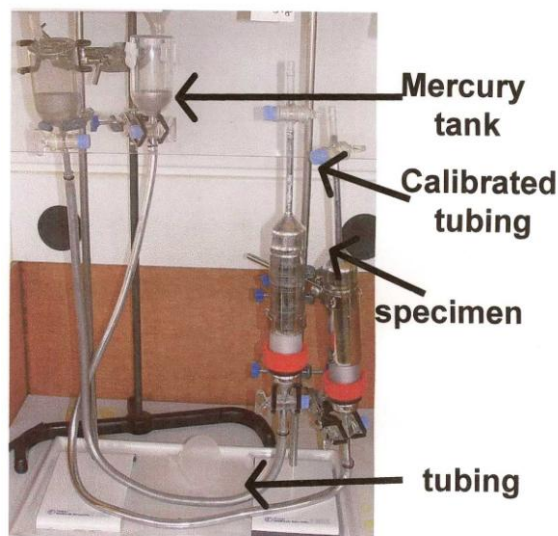


Figure III.9. Display used in the determination of hydrogen accumulated inside the tendon.

### III.3.1.6. Determinación de las propiedades mecánicas.

Finalmente se llevó a cabo la rotura de los alambres y tendones, expuestos a los diferentes niveles de carga y previamente expuestos a medios alcalinos de diferente pH durante diferentes periodos de tiempo, empleándose dos métodos:

1. Tracción con una rampa creciente de fuerza de 5 MPa/s siguiendo la norma UNE-En ISO 15630-3, y fuera del medio de exposición.

2. Tracción lenta con una velocidad de deformación de  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ , siguiendo la norma NF EN ISO 15630-3 y en contacto directo con el medio.

Con el fin de delimitar en que situaciones se produce el riesgo de fragilización por hidrógeno, la posible variación de las propiedades mecánicas de los aceros se ha relacionado con la variación de los parámetros, tales como:

- 1) El pH de los medios de exposición.
- 2) El nivel de carga al que está sometido el acero.
- 3) El tiempo de exposición al medio agresivo.
- 4) El espesor de la capa galvanizada.

### **III.3.2. Acero Inoxidable de alta resistencia.**

Los ensayos realizados con el acero inoxidable han sido de dos tipos:

- Ensayo de evaluación del riesgo de fragilización por hidrógeno mediante el método FIP (ISO DIS 16030) y mediante polarización catódica.
- Ensayo de corrosión bajo tensión inducida por la picadura del ión cloruro. En este caso la picadura se indujo por dos métodos: a) mediante voltametría cíclica y b) mediante polarización a potencial constante.

La preparación de las muestras y las celdas de ensayo son las mismas que las descritas en los apartados III.2.1.1. III.2.2.2.

#### **III.3.2.1. Evaluación de riesgo de fragilización por hidrógeno. Método FIP.**

El acero fue sometido al 70% de su carga máxima a rotura y se expuso a una disolución de  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . La temperatura del ensayo se mantuvo constante durante todo

el ensayo, mediante la recirculación de la disolución por un baño a 50°C. La evaluación del riesgo de fragilización se realizó teniendo en cuenta el tiempo de rotura del acero.

### **III.3.2.2. Evaluación del riesgo de corrosión bajo tensión inducida por el ión cloruro.**

En el caso de los aceros inoxidable se evaluó la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión inducida por la picadura del ión cloruro en diferentes medios alcalinos cuando estuvieron bajo tensión. Para ello se siguieron dos metodologías:

- *CBT inducida por voltametría cíclica.*

Los aceros se sometieron al 80% de su carga máxima y fueron expuestos a los diferentes medios alcalinos contaminados con distintas concentraciones de ión cloruro. Se realizaron voltametrías cíclicas descritas en el apartado III.2.2.2., con el fin de inducir procesos de picadura. Una vez provocado el daño, el acero se retiró del medio de exposición y se llevaron a rotura a una velocidad controlada por un gradiente de tensión de 5 MPa/s [UNE-En ISO 15630-3]

- *CBT inducida por polarización potencioestática.*

En este caso el acero inoxidable se sometió a ensayos de tracción lenta controlada por deformación constante a una velocidad de  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$  hasta rotura. El medio de exposición elegido para los ensayos fue un medio alcalino de composición  $\text{Ca(OH)}_2$  sat + KOH 0,2M, contaminado con distintas concentraciones de ión cloruro  $[\text{Cl}^-]$ : 0,5, 0,75, 1,5 y 2,5M. La rotura se llevó a cabo en contacto con el medio de exposición.

Durante el ensayo, el acero sufrió polarización a diferentes potenciales en medio alcalino con y sin cloruros. Los ensayos en medios sin cloruros los potenciales elegidos se dedujeron de las curvas registradas mediante voltametría cíclica en las diferentes zonas donde el acero inoxidable podría sufrir fragilización por hidrógeno (-1050mV ECS), en el rango de formación de la capa pasiva (-250mV vs. ECS) y en la zona de aparición del potencial de transpasividad (+350mV vs. ECS).

Los ensayos potencioestáticos en medios clorurados se llevaron a cabo polarizando el acero al potencial en el que era susceptible de desarrollar procesos de picadura (350mV vs. SCE), en estos ensayos la disolución se contaminó con distintas concentraciones de ión cloruro.

#### **III.4. Técnicas de caracterización.**

Se han utilizaron técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía óptica para la realización del estudio fractográfico de la superficie de las fracturas obtenidas por los distintos métodos de rotura descritos anteriormente en el apartado III.3 y del ataque localizado.



## IV. RESULTADOS.

### IV. 0. Estudio de los medios electrolíticos.

Aunque en este trabajo se han utilizado medios alcalinos con pH característicos del entorno alcalino de un hormigón (pH 12,5, 13,2 y 13,5), los pH de los medios electrolíticos varían tanto por la adición de iones cloruro a la disolución como por las variaciones de temperatura impuestas en los ensayos. A continuación se analiza como tienen lugar los cambios observados.

#### *Variación del pH debido a la adición de cloruros.*

La variación del pH en los tres medios electrolíticos debido a la adición de ión cloruro se representa en la figura IV.1, en ella están representados los valores de pH de las distintas disoluciones cloruradas en función de la cantidad de cloruros añadida. Puede observarse como la adicción de iones cloruro a la disolución produce una disminución de los valores de pH de hasta media unidad, cuando se adiciona al medio una concentración de agresivo de 2,5M. Siendo este descenso común en los tres medios utilizados.

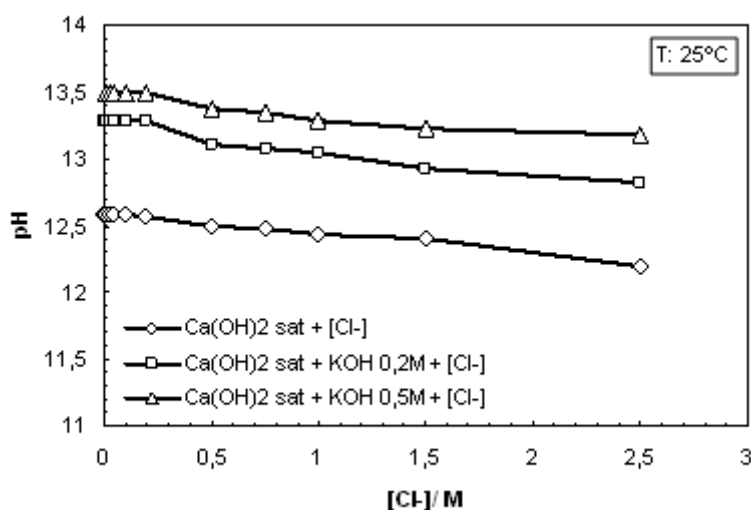


Figure IV.1. pH dependence with the addition of chlorides in the alkaline media.

### *Variación del pH debido a la temperatura.*

La variación de la temperatura del medio también produce cambios en los valores de pH de las disoluciones. En la tabla IV.1 se presentan los valores de pH de los tres medios electrolíticos utilizados sin contaminar con ión cloruro, cuando la temperatura del medio se ha fijado en 5, 25 y 50°C:

Table IV.1. pH variations with temperature media.

	T: 5°C	T: 25°C	T: 50°C
Ca(OH) <sub>2</sub> sat.	13.5	12.6	11.6
Ca(OH) <sub>2</sub> sat. + KOH 0.2M	13.7	13.2	12.1
Ca(OH) <sub>2</sub> sat. + KOH 0.5M	14.2	13.5	12.7

En la tabla IV.1 se muestra como al aumentar la temperatura del medio el pH de la disolución desciende aproximadamente una unidad de pH respecto a la disolución a 25°C, de la misma forma al descender la temperatura del medio los valores de pH aumentan medio punto. Estas variaciones de pH son debidas a la dependencia de la solubilidad de los reactivos de la disolución con la temperatura, descrita por Arrhenius y Van't Hoff en 1884, la variación del pH con la temperatura depende de si las reacciones de disociación de los reactivos son endotérmicas o exotérmicas (ec. IV.1). Al ser las entalpías de disociación del Ca(OH)<sub>2</sub> y KOH exotérmicas al aumentar la temperatura del medio la disociación no se verá favorecida, descendiendo el pH del medio (principio de Le Châtelier), y de la misma forma al descender la temperatura del medio se producirá el efecto contrario, aumentará el pH del medio.

$$\int \frac{d \ln s}{dT} = \int \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{ec.IV.1})$$

Al descender la temperatura en los medios de ensayo el aumento de pH va ser debido a la mayor disociación de Ca(OH)<sub>2</sub>, ya que los medios están saturados con este hidróxido.

De la misma forma en la figura IV.2 se representa la variación de los valores de pH en las disoluciones de ensayo con una composición  $\text{Ca(OH)}_2$  sat. + KOH 0,2M y distintas adiciones de ión cloruro, al variar la temperatura del medio en T: 5, 25 y 50°C. En este caso los valores se ven influidos tanto por la variación de la temperatura como por la adición de contaminantes al medio.

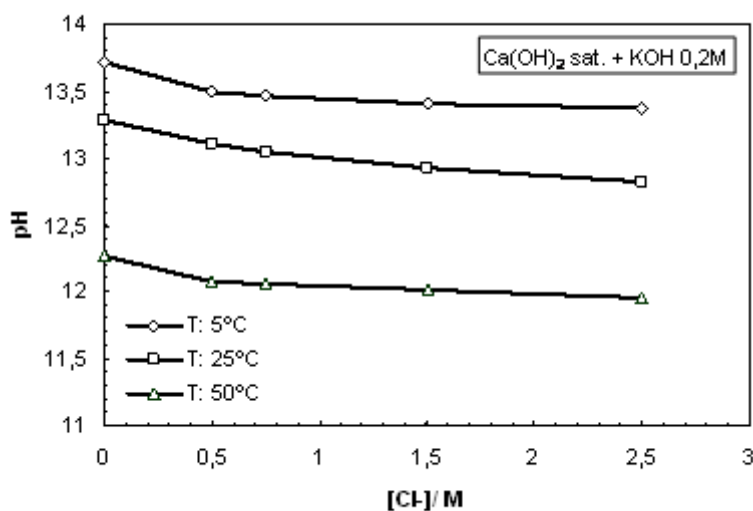


Figure IV.2. pH vs Temperature dependence of alkaline media polluted with several concentrations of Cl<sup>-</sup> ions.

Al estar las disoluciones saturadas en  $\text{Ca(OH)}_2$ , es esta especie la que mayor variación va a sufrir y de la que va a depender el pH al variar la temperatura, ya que el KOH se adiciona en cantidades no saturadas y al descender la temperatura no se va a disociar más de lo que lo hace a 25°C ya que su grado de disociación a esta temperatura es la unidad ( $\alpha=1$ ). En la figura IV.3 se presenta la variación de la concentración de  $\text{Ca(OH)}_2$  en función de la temperatura según valores encontrados en las tablas (Perry 1990):

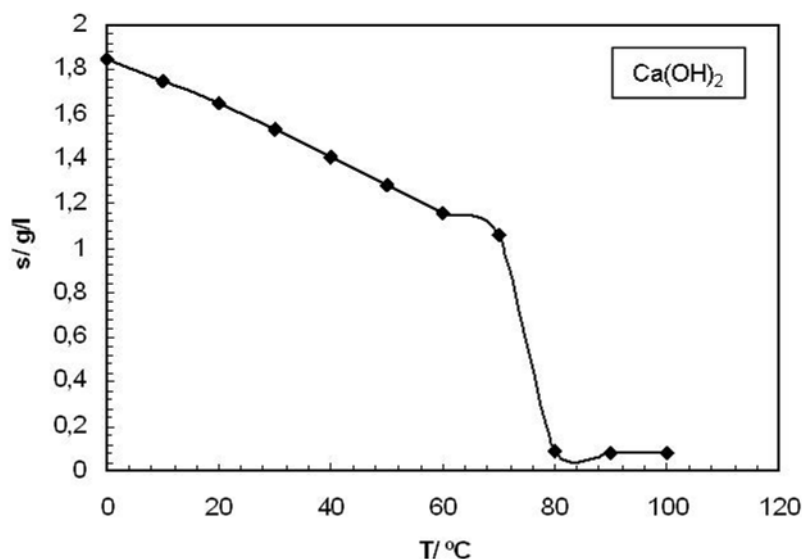


Figure IV.3.  $\text{Ca(OH)}_2$  solubility dependence with temperature.

Como se observa en la figura IV.3 el aumento de la temperatura del medio induce un descenso lineal en la solubilidad del  $\text{Ca(OH)}_2$ , hasta temperaturas aproximadas a  $60^\circ\text{C}$ . Esta variación de la solubilidad, es la responsable de la variación de pH en los medios estudiados a diferentes temperaturas.

La variación de la temperatura es el factor que más influye en el descenso o aumento del pH en este tipo de disolución mucho más que la cantidad de iones cloruros adicionados al medio. Esta variación de pH con la temperatura lleva asociado la variación del contenido iónico en el medio. Cuanto mayor es la temperatura, menor proporción de especies estarán disociadas y menor contenido iónico presentará la disolución. Teniendo en cuenta los medios a la misma temperatura, la adición de iones cloruro a la disolución incrementará el contenido iónico de la misma, debido a la mayor presencia de iones en el medio.

## IV.1. ENSAYOS DE CORROSIÓN SIN TENSION.

### IV.1.1. Acero convencional de pretensado.

#### IV.1.1.1. Consecuencias del trefilado en la microestructura del material.

El acero estudiado presenta la composición típica de los aceros de eutectoides, que se presenta en la tabla IV.2.

Table IV.2. Chemical composition of Conventional high strength steel.

C/ %	Si/ %	Mn/ %	S/ %	P/ %
0.8	0.2	0.7	<0.03	<0.02

El proceso de trefilado que sufre este acero para alcanzar los altos requerimientos mecánicos necesarios para su uso como acero de pretensado produce cambios en la microestructura del acero. La deformación en frío del material provoca un alargamiento anisotrópico en el eje longitudinal de las colonias de perlita, apareciendo colonias orientadas en la dirección del eje de trefilado, alineándose en ese eje las láminas de ferrita y cementita, tal y como se puede observar en la figura IV.4 realizada mediante SEM.

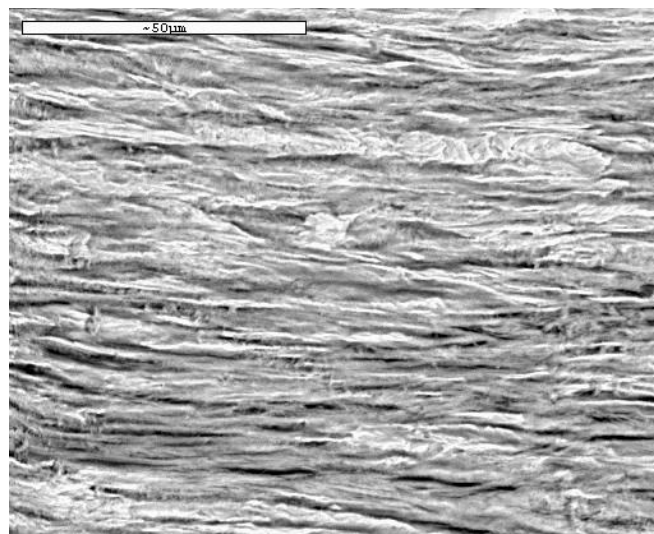


Figure IV. 4. Longitudinal section of High strength conventional steel microstructure (SEM).

#### IV.1.1.2. Influencia del proceso de trefilado en las propiedades mecánicas.

Las propiedades mecánicas del acero de pretensado se han deducido de los ensayos de tracción siguiendo la norma vigente para caracterización de aceros de pretensado. En la tabla IV.3, se recogen las propiedades mecánicas extraídas de los ensayos.

Table IV.3. Mechanical properties deduced from strain-stress curves of Convencional prestressing steel.

Carga máxima/ MPa	Límite elástico/ MPa	Deformación/ %
2151±26	2037±47	1,9±0,2

Los valores de carga máxima y la relación límite elástico-carga máxima del acero utilizado en este estudio cumplen con los requisitos establecidos en la EHE 2008 artículo 34, en el que se especifica que un alambre de pretensado debe presentar los siguientes requisitos mecánicos:

- Carga máxima unitaria para un alambre de 5mm de diámetro no será inferior a 1860MPa.
- El límite elástico debe estar comprendido entre el 0,85 y 0,95 de la carga máxima.

#### IV.1.3.3. Influencia del pH en la pasivación del acero convencional de pretensado.

##### Estudio mediante voltametría cíclica.

Las curvas registradas para el caso del acero convencional de pretensado están representadas en la figura IV.5. En los tres medios alcalinos el acero muestra una región de pasividad, presentando una meseta estable de pasivación en el intervalo de potenciales desde -50mV hasta +600mV.

La corriente residual en la meseta de pasivación aumenta conforme aumenta la alcalinidad del medio, obteniendo unos valores de 34,5, 36,1 y 42  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  para los medios de pH 12,5, 13,2 y 13,5 respectivamente.

En la región catódica, aparece un pico común en los tres medios en torno a -700mV, relacionado con la oxidación del hierro, y comienzo de formación de la capa pasiva [Uling H, 1978, Černý J., 1989, Schrebler 1979, Hugot-Le Goff A., 1990, Nóvoa X.R 1995, Shoesmith D., 1978, Joiret S. 2002]. Conforme aumenta el pH del medio el pico aparece a valores más catódicos y presenta menor intensidad. Cuanto menor es la intensidad del pico mayor transferencia electrónica se detecta en la zona de pasividad, mostrando mayores valores de densidad de corriente, indicando que se han formado óxidos sobre el acero de distinta capacidad aislante, siendo los óxidos formados a mayor pH los que menos aíslan del medio al acero.

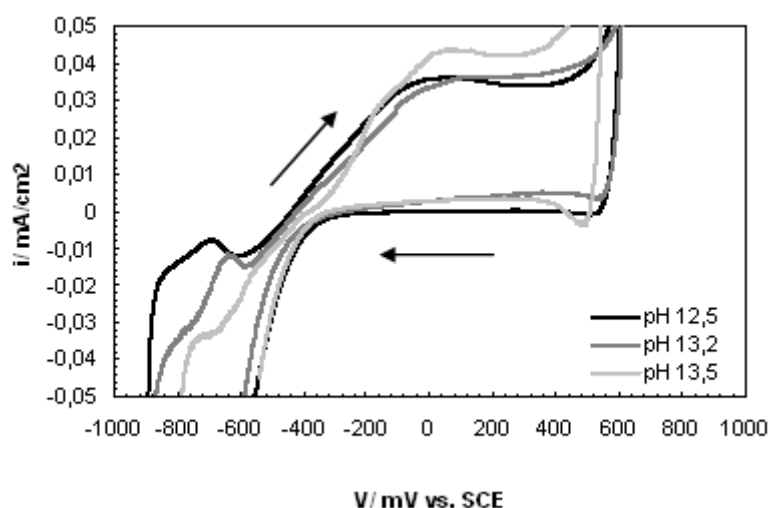
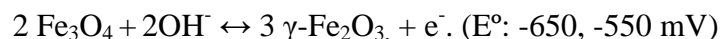


Figure IV.5. Voltamograms of conventional prestressing steel registered in several alkaline media.

Las reacciones de oxidación asociadas a estos picos según la bibliografía [Joiret, S. 2002, Uling H, 1978, Černý J., 1989, Schrebler 1979, Pourbaix M. 1967] se corresponden con la siguiente secuencia de reacciones, estando todos los potenciales referidos a SCE y a un pH de 13:

- 1)  $3 \text{ Fe} + 4 \text{ H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{ e}^-$ . ( $E^\circ$ : -1000, -970mV)
- 2)  $3 \text{ Fe}(\text{OH})_2 + 2 \text{ OH}^- \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ e}^-$ . ( $E^\circ$ : -790mV)



Debido a que los potenciales de oxidación para cada una de las especies formadas se encuentran muy próximos no ha sido posible diferenciar entre los distintos procesos, apareciendo un único pico en esta región.

#### Estudio mediante medidas de Ecorr/icorr.

Mediante medidas periódicas del potencial de corrosión y la resistencia a la polarización se ha estudiado el comportamiento del acero en los diferentes medios alcalinos durante 30 días. En la figura IV.6a, está representada la evolución del potencial de corrosión con el tiempo en los distintos medios alcalinos estudiados. Los valores de potencial en los tres medios se sitúan dentro de un rango de potencial entre [-150,-350] mV vs. SCE, estos valores son considerados como de no corrosión ya que el rango de potenciales entre -200 y -350mV está considerado cualitativamente como el rango límite que separa la zona de corrosión de la de pasivación según la normativa de evaluación de la corrosión en armaduras PNE 112083. Dentro de este intervalo de no corrosión los valores más catódicos de potencial se obtienen en el acero cuando estuvo expuesto en el medio más alcalino (pH 13.5).

Los valores de densidad de corriente, calculados a partir de las medidas de resistencia a la polarización en los tres medios alcalinos a lo largo del ensayo, aparecen representados en la figura IV.6.b.



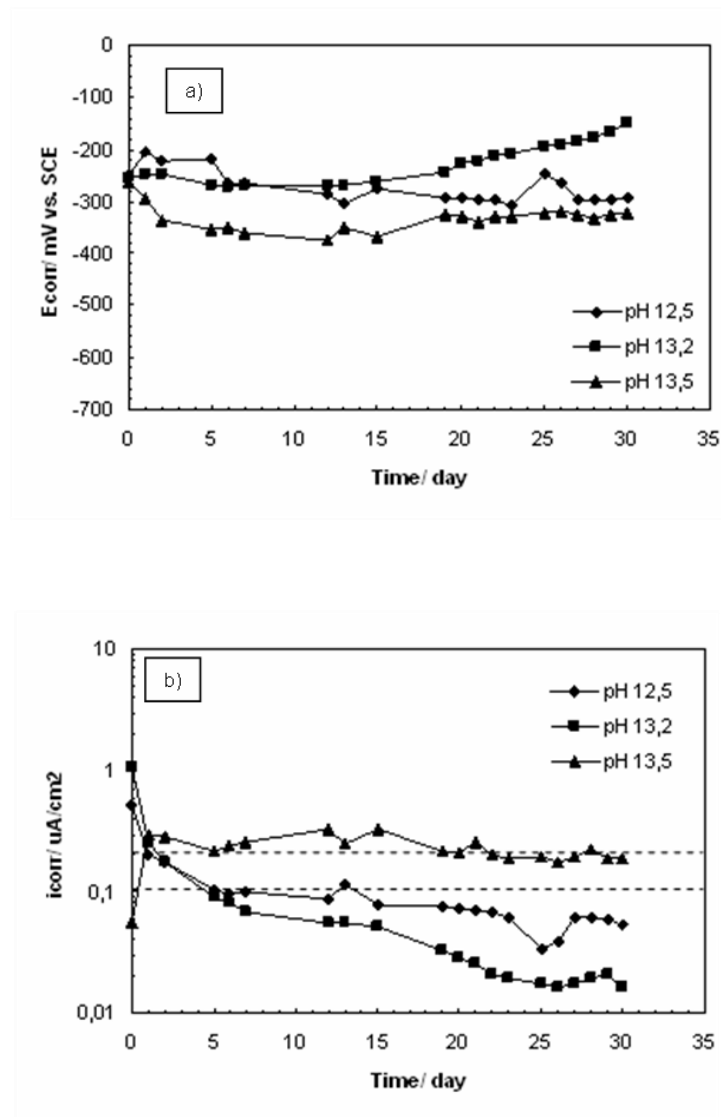


Figure IV.6. High strength conventional steel exposed during 30 days at several alkaline media (pH 12.5, 13.2 and 13.5). a)  $E_{corr}$  evolution, and b)  $i_{corr}$  evolution.

El rango de densidades de corriente adoptado para definir la pasividad se ha tomado entre 0,1 y 0,2  $\mu A/cm^2$  según la bibliografía [Andrade C. 1984, Gonzalez J.A., 1995]. Adoptando este criterio, los valores de densidad de corriente calculados muestran como en los casos de exposición a los medios de pH 12,5 y 13,2 se sitúan en una zona de pasivación y por tanto de baja transferencia electrónica ( $i_{corr} < 0.1 \mu A/cm^2$ ) a partir del quinto día de ensayo. En el medio de pH 13,5 no se han alcanzado estos valores en todo el tiempo de exposición, aunque a partir del día 20 los valores de  $i_{corr}$  se sitúan por debajo de los  $0.2 \mu A/cm^2$ , indicando que la capa de óxidos que se forma es más conductora.

Similar dependencia de los valores de  $i_{corr}$  con el pH se ha encontrado en estudios previos para el caso de armaduras sin pretensar en los que la densidad de corriente disminuye al descender el pH del medio [Andrade C. 1978, Gonzalez J.A. 1980, Goñi, 1980].

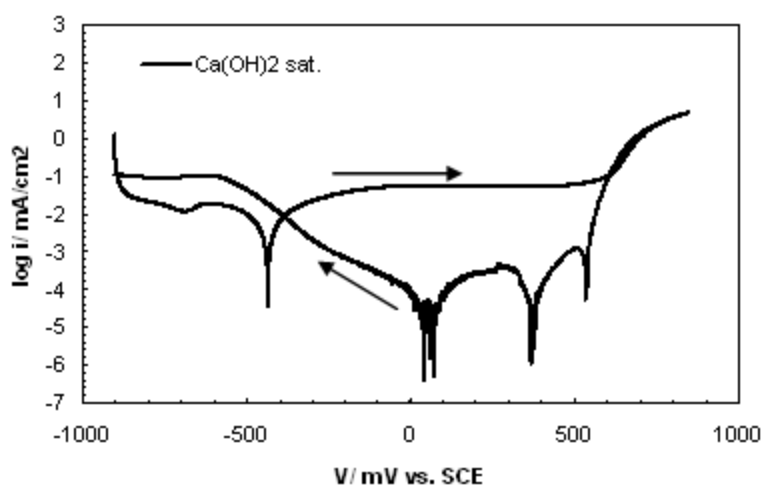
#### IV.1.1.4. Ruptura de la capa pasiva por la presencia de ión cloruro en disolución.

##### Estudio mediante voltametría cíclica.

Con el fin de provocar la ruptura de la capa pasiva durante la voltametría realizada sobre el acero, los medios alcalinos se han contaminado con diferentes adiciones de ión cloruro ( $[Cl^-]$ : 0, 0,01, 0,03, 0,05, 0,1 y 0,2 M). La rotura de la capa pasiva se detecta por dos fenómenos:

1. Como un aumento exponencial de la densidad de corriente en la zona anódica de la curva entre el potencial de corrosión y el potencial de oxidación de agua.
2. Por los valores anódicos de corriente durante el barrido de vuelta.

Las figuras IV.7, IV.8 y IV.9, presentan los voltagramas más representativos en cada uno de estos medios. Presentándose en los tres medios la curva en el caso de exposición al medio libre de iones cloruro y un ejemplo de picadura en cada uno de los medios de trabajo.



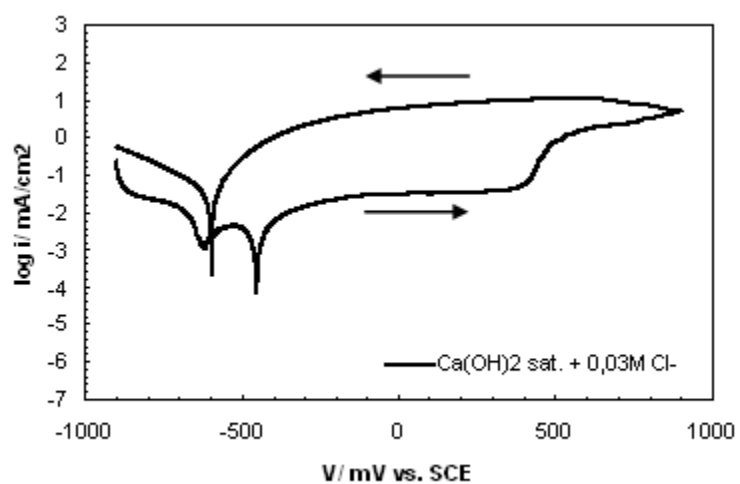


Figure IV.7. High strength conventional steel voltammograms registered in  $\text{Ca(OH)}_2$  sat. media with and without chlorides.

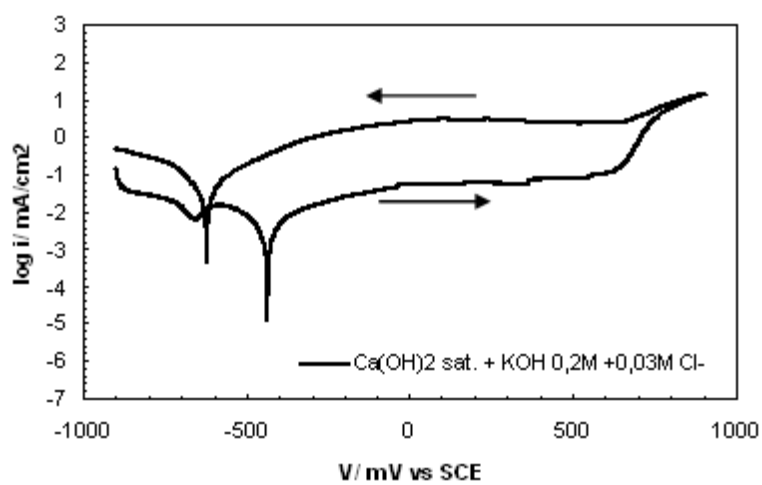
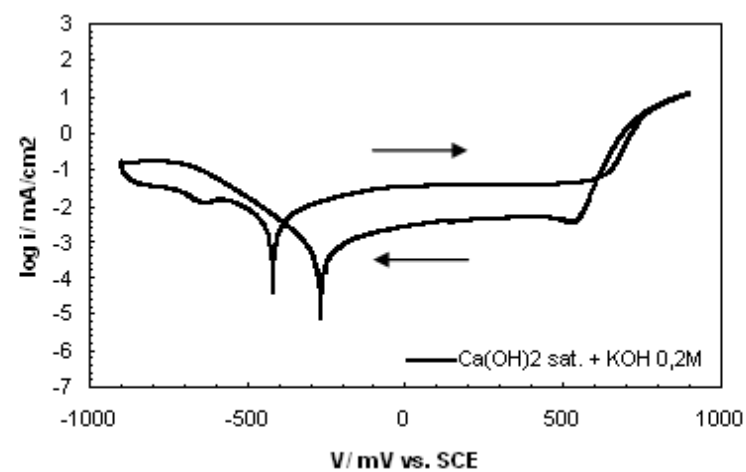


Figure IV.8. High strength conventional steel voltammograms registered in  $\text{Ca(OH)}_2$  sat. +  $0,2\text{M KOH}$  media with and without chlorides.

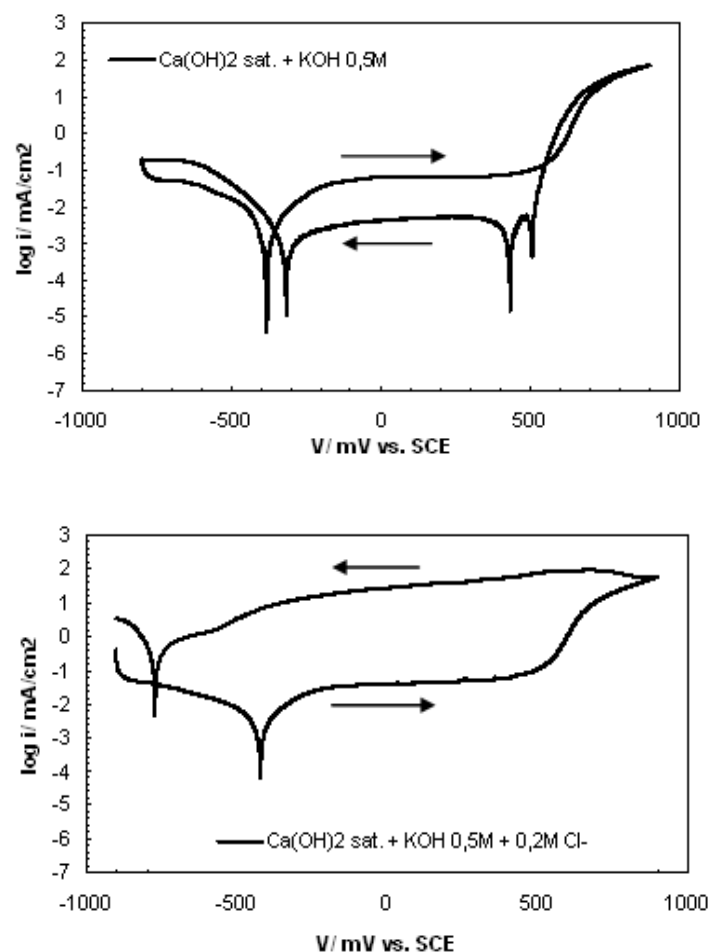


Figure IV.9. High strength conventional steel voltagramms registered in  $\text{Ca(OH)}_2$  sat. + KOH 0.5M media with and without chlorides.

Los ensayos voltamperométricos han sido repetidos al menos en dos ocasiones en los medios específicos en los que se ha detectado proceso de picadura, ya que aparece gran dispersión en los valores obtenidos de potencial de picadura. Esta gran dispersión es común en aceros que no han sido sometidos a un tratamiento superficial previo (como pulido o prepolarización catódica), ya que presentan mayores heterogeneidades en su superficie [Frenkel F. 1998].

Con el fin de analizar con más detalle la susceptibilidad de sufrir fenómenos de picadura en las tablas IV.4, IV.5 y IV.6, están representados los valores, determinados gráficamente en las curvas voltamperométricas: los potenciales de corrosión, los intervalos de aparición de los potenciales de picadura y de repasivación para el acero convencional en estos medios. Los casos en los que el ión cloruro provoca corrosión por

picadura en el acero, pero que no se detecta rotura de la capa pasiva, el potencial de picadura aparece reflejado en las tablas como  $E_{pic} > O_x H_2O$ , siendo el potencial de oxidación de agua en este intervalo de pH +600mV vs. SCE aprox.

Table IV. 4. Ecorr, Epit and Erep. in pH 12.5 media with several additions of chlorides.

Ca(OH) <sub>2</sub> sat. [Cl <sup>-</sup> ]/M	Ecorr /mV	Epic / mV	Erep /mV
0	-434	---	---
0.01	-466	>Ox H <sub>2</sub> O	-663
0.03	-450	+400, +450	-593
0.05	-438	+140, +500	-606
0.1	-446	+350, +450	-550
0.2	-646	-442, -200	-550

Table IV. 5. Ecorr, Epit and Erep. in pH 13.2 media with several additions of chlorides.

Ca(OH) <sub>2</sub> sat. + KOH 0.2M +[Cl <sup>-</sup> ]/M	Ecorr /mV	Epic / mV	Erep /mV
0	-414	---	---
0.01	-302	---	---
0.03	-436	560, >Ox H <sub>2</sub> O	-632
0.05	-411	530, >Ox H <sub>2</sub> O	-621
0.1	-431	580, >Ox H <sub>2</sub> O	-594
0.2	-316	590, >Ox H <sub>2</sub> O	-574

Table IV. 6. Ecorr, Epit and Erep. in pH 13.5 media with several additions of chlorides.

Ca(OH) <sub>2</sub> sat. + KOH 0.5M + [Cl <sup>-</sup> ]	Ecorr /mV	Epic / mV	Erep /mV
0	-381	---	---
0.01	-481	---	---
0.03	-422	---	---
0.05	-479	---	---
0.1	-414	550, >Ox H <sub>2</sub> O	-490
0.2	-412	450, >Ox H <sub>2</sub> O	-775

En todos los casos el potencial de corrosión del acero se situó en el mismo rango de valores, indicando que los aceros presentan condiciones de pasivación similares, salvo en el caso de pH 12,5 +  $[\text{Cl}^-]$ : 0,2M, en el que el ión cloruro provoca la aparición del potencial de corrosión en -646mV indicando una alta corrosión en este medio.

Cuando el acero estuvo expuesto al medio de pH 12,5, se detectaron fenómenos de corrosión por picadura a partir de la adición de una concentración de cloruro de 0,01M. En este caso el potencial de picadura no aparece antes del potencial de oxidación del agua como puede observarse en la tabla IV.4. Aunque no aparece un potencial de picadura indicando la ruptura de la capa pasiva, se detecta corrosión activa por ataque localizado debido a los altos valores de corriente que se registran en la curva catódica. El potencial de repasivación en todos los casos aparece en zonas de potencial más catódicas que el potencial de corrosión, indicando la incapacidad de repasivación del acero en este medio.

En el caso del medio de pH 13,2 contaminado con ión cloruro el fenómeno de corrosión por picadura comienza a registrarse para una concentración de ión cloruro de 0,05M. En este medio con diferentes adiciones de ión cloruro aparecen potenciales de picadura en valores muy próximos al potencial de oxidación del agua. Tampoco en este medio se ha registrado ningún potencial de repasivación a valores más anódicos que el potencial de corrosión lo que indicaría la incapacidad del acero en este medio alcalino de ensayo de frenar la corrosión por picaduras una vez iniciadas.

En el medio de mayor alcalinidad (pH 13,5) se ha registrado una mayor capacidad protectora de la capa pasiva formada. En este caso la capa pasiva protege al acero hasta la adición de una concentración de 0,1M de ión cloruro, a partir de la cual aparecen indicios de corrosión por picadura. Del mismo modo que a pH inferiores, los potenciales de picadura aparecen en un rango cercano al potencial de oxidación del agua y los potenciales de repasivación aparecen a valores más catódicos que el potencial de corrosión. Comparado con el caso de exposición al medio con pH 12,5 supone una resistencia al ión cloruro de un orden de magnitud mayor.

Este aumento de la resistencia frente a la corrosión conforme aumenta el pH hace pensar en el diferente tipo de capa pasiva formada en los diferentes pH. La capa

pasiva formada a pH 13,5 es una capa que presenta mayor transferencia electrónica (mayor conductividad), y tal y como muestran las curvas registradas en estos ensayos, es la que mayor resistencia opone a la picadura del ión cloruro.

Los aceros una vez ensayados se observaron a la lupa con el fin detectar y estudiar el ataque en cada caso. Las figuras IV.10, IV.11 y IV.12 muestran las imágenes obtenidas en los aceros expuestos a los medios contaminados en los que se detectó un desarrollo claro de las picaduras.

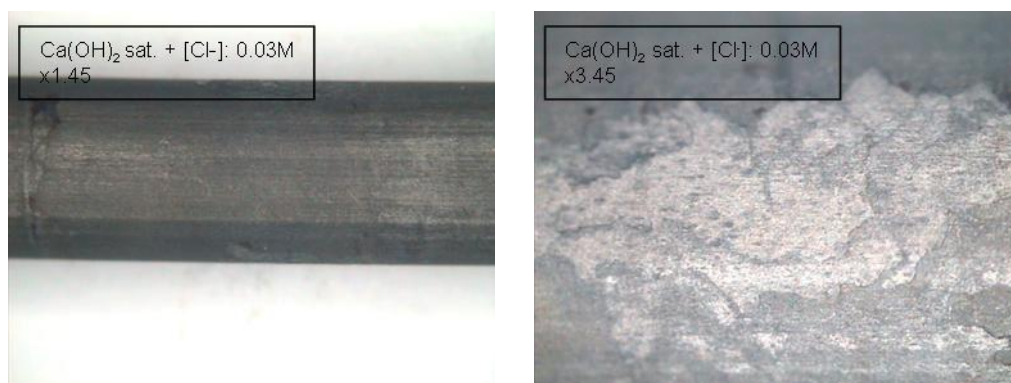


Figure IV.10. Steel surface photograph after CV in pH 12.5 + [Cl<sup>-</sup>]: 0.03M media.

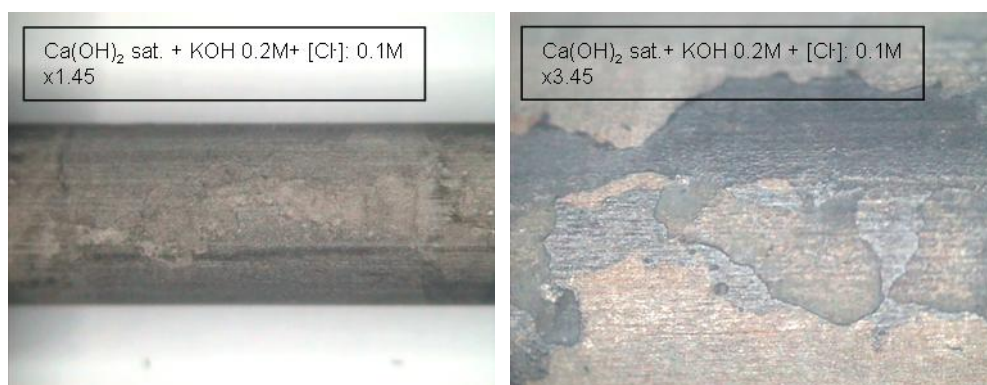


Figure IV.11. Steel surface photograph after CV in pH 13.2 + [Cl<sup>-</sup>]: 0.1M media.

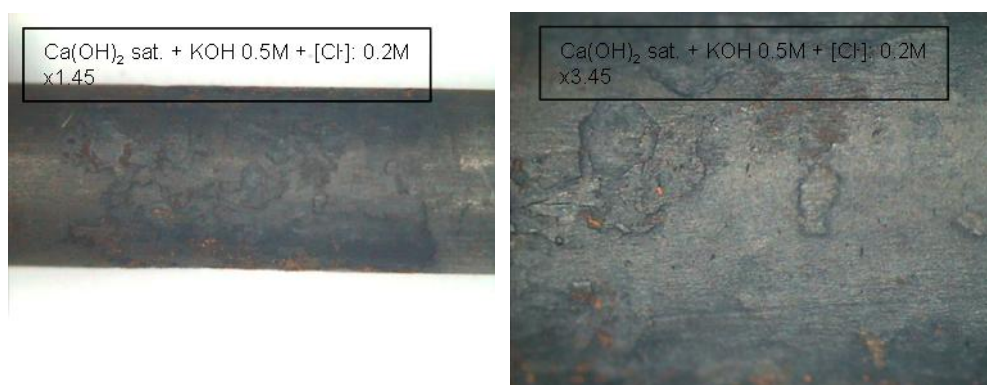


Figure IV.12. Steel surface after CV in pH 13.5 + [Cl<sup>-</sup>]: 0.2M media.

Visualmente la intensidad de la picadura es mayor en el caso de pH 12,5 + 0,03, en la que ya aparecen zonas de acumulación de picaduras. Al aumentar el pH del medio las picaduras aparecen aisladas y de menor intensidad para mayores concentraciones de ión cloruro.

Una forma de evaluar los procesos de corrosión por picadura es el estudio de los valores de potencial de picadura obtenidos mediante CV en función del contenido en cloruros. Los valores previamente expuestos en las tablas IV.4, IV.5, IV.6 no muestran una relación clara de éste con la cantidad de cloruros añadida al medio o con el pH del mismo, como tampoco el potencial de repasivación responde a una tendencia en relación con la cantidad de cloruros añadida. Con esta dispersión de datos de potenciales de picadura no se puede realizar una evaluación de la susceptibilidad al ataque del ión cloruro como sí se ha hecho en algunos casos de la literatura [Goñi S., 1990, Alvarez M.G. 1984, Hausmann D.A. 1967], en los que también se han encontrado valores y dispersión de potenciales de picadura semejantes para distintas concentraciones de ión cloruro. La aleatoriedad de aparición del potencial de picadura se debe a que la aparición de picadura depende de varios factores, como: la heterogeneidad morfológica de la superficie y defectos en la microestructura del acero tales como inclusiones, precipitaciones de fases secundarias, daños o dislocaciones [Szkłarska-Smialowska Z, 1986, Frankel G.S. 1998].

En el caso de este estudio la aleatoriedad observada en los potenciales de picadura se atribuye entre otros factores a que las superficies de los aceros utilizados no fueron sometidos a un tratamiento superficial previo (pulido), no siendo posible realizar una evaluación rigurosa con estos datos.

Con el fin de poder evaluar la susceptibilidad con mayor rigurosidad, se ha propuesto en esta tesis un método nuevo que consiste en el cálculo de la carga electroquímica (Q) en los aceros en los que se detectó picadura durante la CV (tal y como se describió en la parte experimental). En un proceso de corrosión, la carga electroquímica está relacionada con la pérdida de masa de material mediante la Ley de Faraday, pudiéndose relacionar ésta con intensidad del proceso de corrosión por picadura. Por ello se ha calculado la carga que pasa por el acero durante el proceso de



corrosión por picadura. Los resultados se representan en diagramas de barras en las figuras IV.13a, IV.13b y IV.13c, para los distintos medios contaminados empleados.

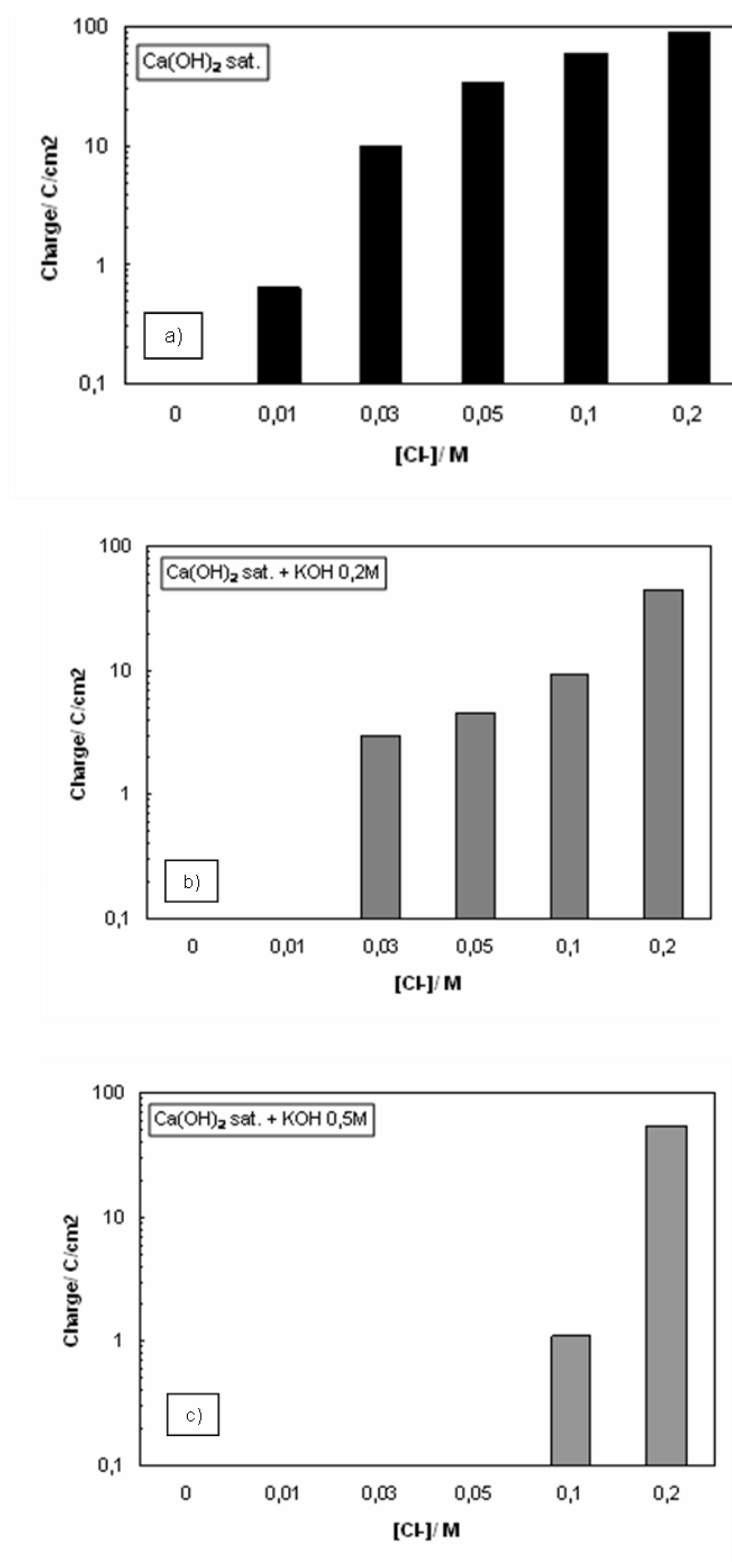


Figure IV.13. Electrochemical Charge density (Q) during pitting corrosion process in several alkaline media polluted with chlorides by means CV. a) pH 12.5, b) pH 13.2 and c) 13.5.

En la figura IV.13a correspondiente a las cargas durante el proceso de picadura en el medio de composición  $\text{Ca(OH)}_2$  sat. con distintas adiciones de ión cloruro, se advierte una alta susceptibilidad al ataque del ión cloruro en el acero de alta resistencia desde muy bajas concentraciones de ión cloruro añadido ( $[\text{Cl}^-]$ : 0,01M). Conforme aumenta el contenido en cloruros en el medio, aumenta el valor de carga registrada durante el proceso, es decir los procesos de picadura que se desarrollan son más intensos.

En el caso de los valores de carga en el medio de exposición de 13,2 no aparece proceso de picadura con adiciones de ión cloruro hasta concentraciones de ión cloruro de 0,03. También se observa un progresivo aumento del valor de  $Q$  conforme aumenta la cantidad de cloruros en el medio al igual que en el caso anterior. En el medio de pH 13,5 sólo se ha registrado corrosión por picadura a partir de una adición de 0,1M de ión cloruro y los valores calculados de  $Q$  en ese caso son muy bajos y sólo comparables con los encontrados en el medio de pH 12,5 + 0,01M.

Comparando los tres diagramas recogidos en la figura IV.13, la evaluación de la carga pone de manifiesto que la resistencia a la picadura inducida por el ión cloruro aumenta al aumentar el pH del medio. En el caso en el que en los tres medios se detecta corrosión por picadura para la misma concentración de cloruros ( $[\text{Cl}^-]$ : 0,1M), la carga media calculada para pH 12,5 es un orden de magnitud mayor que en pH 13,2 y dos órdenes respecto el medio de pH 13,5. En el caso de mayor concentración de cloruros (0,02M) los valores de carga están dentro del mismo orden, indicando una corrosión muy intensa en los tres medios.

En base a la observación de las superficies una vez realizada la CV en los tres medios alcalinos, se detecta fenómeno de corrosión por picadura intenso (picaduras no aisladas) una vez la carga del sistema alcanza un valor de  $10\text{C/cm}^2$ . Si la carga que pasa por el sistema alcanza este valor, se puede asegurar que sobre el acero se ha producido un proceso de picadura activo. Sin embargo si el valor es menor, el proceso de corrosión detectado ha podido ser favorecido por las zonas de aireación diferencial, hecho que se demuestra al ver las imágenes en estos casos, donde la corrosión se concentra en estas zonas, tal y como puede observarse en la imagen tomada en el acero expuesto a pH 13,2 + 0,1M  $\text{Cl}^-$  mostrada en la figura IV.11.

El valor de carga está relacionado con la pérdida de masa durante el proceso de corrosión por picadura. Para confirmar que la carga registrada durante el proceso corresponde a la pérdida de masa debido al proceso de corrosión se realizó un estudio gravimétrico antes y después de realizar la voltametría, encontrando que los valores de pérdida de masa gravimétrica se ajustan con los calculados mediante los valores de carga (pérdida electroquímica), tal y como puede observarse en la figura IV.14.

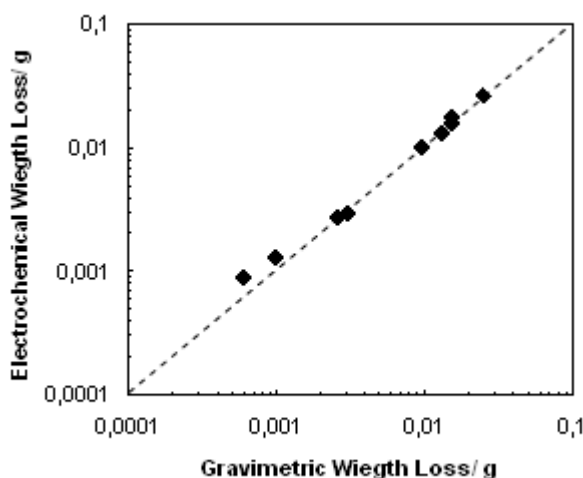


Figure IV.14. Ratio between electrochemical weight loss and gravimetric weight loss from CV tests.

El método comúnmente utilizado para evaluar la resistencia frente al ataque del ión cloruro mediante voltametría cíclica, es la evaluación de los valores de  $E_{pic}$  o de la diferencia entre el  $E_{pic}$  y el  $E_{rep}$ , frente a la concentración de cloruros presentes en el medio. Cuánto más anódico sea  $E_{pic}$  y cuanto menor es la diferencia entre potenciales, menor es el riesgo de corrosión [ASTM G61-89, Wilde B.E. 1971, Frankel G.S. 1998]. Con el fin de comprobar este método de evaluación para la susceptibilidad de sufrir procesos de corrosión, con el propuesto en esta tesis, en la figura IV.15a se presenta la evaluación del incremento  $E_{pic}-E_{rep}$  y en la figura IV.16b la carga durante el proceso de picadura, ambos parámetros frente a la concentración de cloruros en el medio.

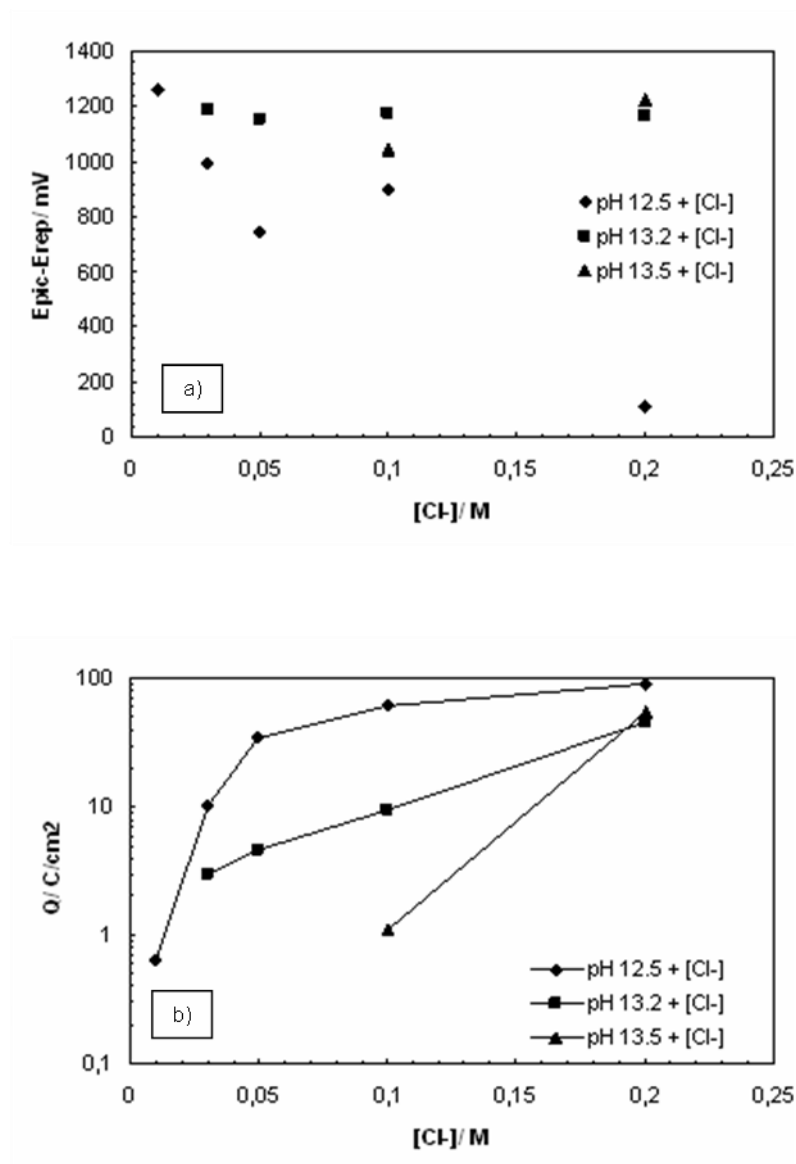


Figure IV.15. a). Relation between Epic-Erep versus chloride concentration. b). Relation between Electrochemical charge versus chloride concentration.

En la figura IV.15a puede observarse como en el caso de evaluar el proceso mediante la diferencia entre los potenciales (Epic-Erep) no se encontraría una tendencia clara para estudiar el proceso de inicio de corrosión, solamente en el caso de pH 12,5 se aprecia un descenso en el valor de diferencia de potenciales cuando aumenta el contenido de cloruros en el medio. Sin embargo, el análisis de la carga (Q) durante el proceso de picadura (Q) de la figura IV.15b muestra como al aumentar la concentración de cloruros aumenta el valor de carga, produciéndose un proceso de corrosión más intenso para todos los pH. También mediante este tipo de estudio se detecta como la

susceptibilidad a sufrir procesos de corrosión por picadura disminuye al aumentar el pH del medio registrándose menores valores de carga (Q).

Tal y como se ha comentado en la introducción, el parámetro  $Cl^-/OH^-$  es la forma más correcta de expresar el umbral de cloruros que puede soportar un acero hasta el comienzo de la corrosión. En el caso de las armaduras pasivas de acero expuestas a medios alcalinos que simulan la fase acuosa de los poros de hormigón, el intervalo de valores de la relación  $Cl^-/OH^-$  está comprendido entre 0,25-0,8 [Alonso 2000]. Con los resultados obtenidos del cálculo de la carga durante el proceso de picadura, se ha representado en la figura IV.16 la relación que guarda este parámetro con la concentración umbral de cloruros expresada en  $Cl^-/OH^-$ . En la figura se ha señalado con dos líneas discontinuas el intervalo umbral para armaduras pasivas.

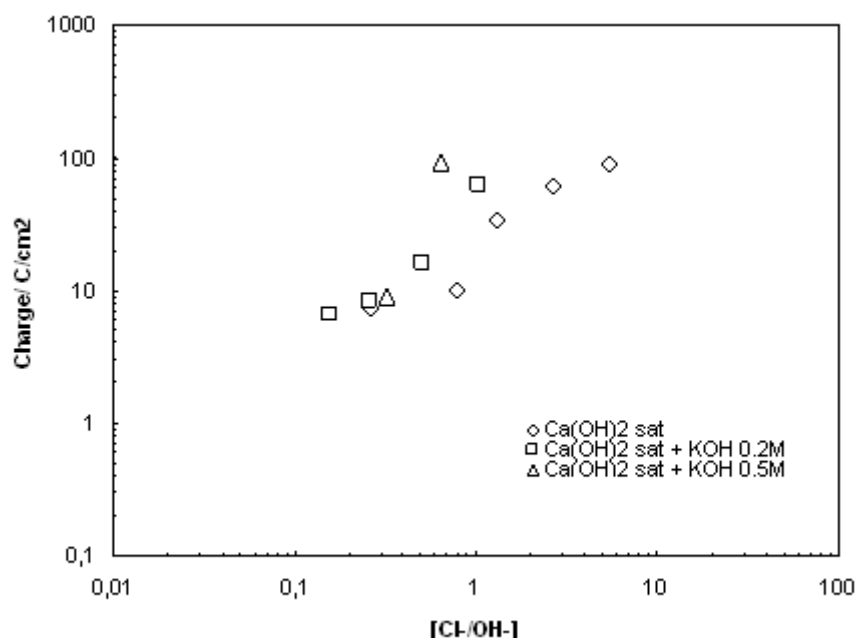


Figure IV.16. Charge generaed during pitting corrosion process relationated with bibliographyc  $Cl^-/OH^-$  threshold value.

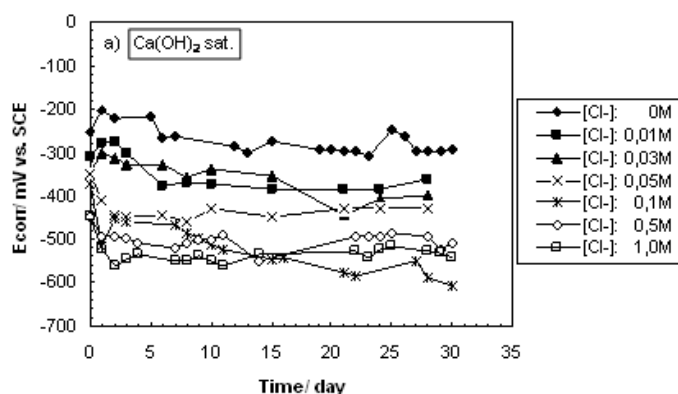
Los intervalos de potencial de picadura de las tablas IV.4, IV.5 y IV.6, mostraban como se detectaba rotura de la capa pasiva ( $E_{pit} < E_{oxH_2O}$ ) a partir de un valor de  $Cl^-/OH^-$  de 0,78, estando este valor dentro del rango umbral de cloruros para armaduras pasivas. La carga calculada en los ensayos realizados dentro del intervalo  $Cl^-/OH^-$ , muestra valores en torno a los  $10C/cm^2$ , pudiendo tomarse este valor como el valor de referencia a partir del cual la corrosión tiene lugar.

### Estudio mediante $E_{corr}/i_{corr}$ .

Los estudios de  $E_{corr}/i_{corr}$ , muestran el comportamiento del acero en el tiempo y en equilibrio. Con el fin de corroborar los fenómenos detectados fuera del equilibrio mediante CV, se ha evaluado la evolución del potencial de corrosión y de la densidad de corriente en el acero expuesto a los mismos medios de trabajo.

La figura IV.17a, IV.17b y IV.17c muestran las respuestas de los potenciales de corrosión del acero convencional de pretensado cuando estuvo expuesto a los medios alcalinos contaminados con distintas concentraciones de ión cloruro durante 30 días. En los tres casos hay un descenso del potencial de corrosión al aumentar la concentración de cloruros en el medio. Este descenso es más pronunciado en el medio de menor pH. En todos los casos estudiados los potenciales se sitúan entre -400 y -600mV indicando que los aceros expuestos a este medio están sufriendo procesos de corrosión.

Conforme aumenta la alcalinidad del medio la disminución del potencial de corrosión a diferentes concentraciones de cloruro es menos pronunciada, ya que solamente a concentraciones elevadas  $[Cl^-] > 0,1M$  de ión cloruro, los potenciales de corrosión se sitúan en el rango de -400 -600mV vs. SCE, indicando una mayor resistencia a la corrosión del acero al aumentar la alcalinidad del medio.



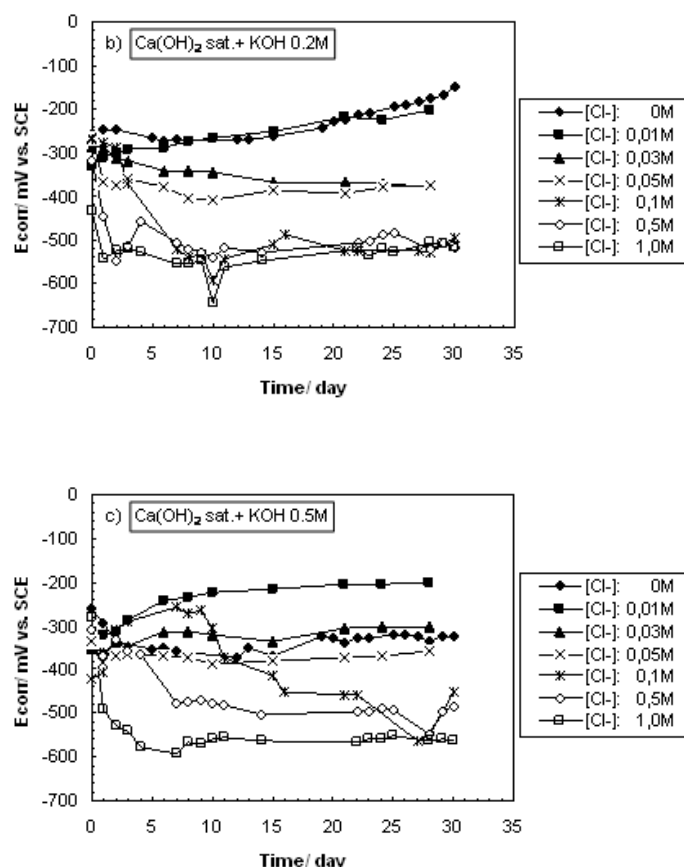


Figure IV.17. Ecorr evolution of conventional prestressing steel exposed at several alkaline media polluted with chlorides. a) pH 12.5 + [Cl<sup>-</sup>]. b) pH 13.2 + [Cl<sup>-</sup>]. c) pH 13.5 + [Cl<sup>-</sup>].

De los valores medidos de resistencia a la polarización se han calculado los valores de  $i_{\text{corr}}$  representados frente al tiempo de exposición en las figuras IV.18a, IV.18b, IV.18c. Tomando el rango de  $i_{\text{corr}}$  entre 0,1y 0,2  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  como rango que diferencia entre estado pasivo o activo en un proceso de corrosión, las tres gráficas representadas muestran que en los tres medios el acero está sufriendo procesos de corrosión. La única diferencia entre los tres medios es que los valores calculados para los casos de menor concentración de ión cloruro ( $\text{Cl}^-$ : 0,05M) son menores y presentan una tendencia constante de disminución conforme aumenta el tiempo de exposición y la alcalinidad del medio. Indicando que el acero expuesto a esta concentración de cloruros en medios de pH 13,2 y 13,5 el proceso de corrosión no está activo y los valores durante el tiempo tienden hacia la pasivación.

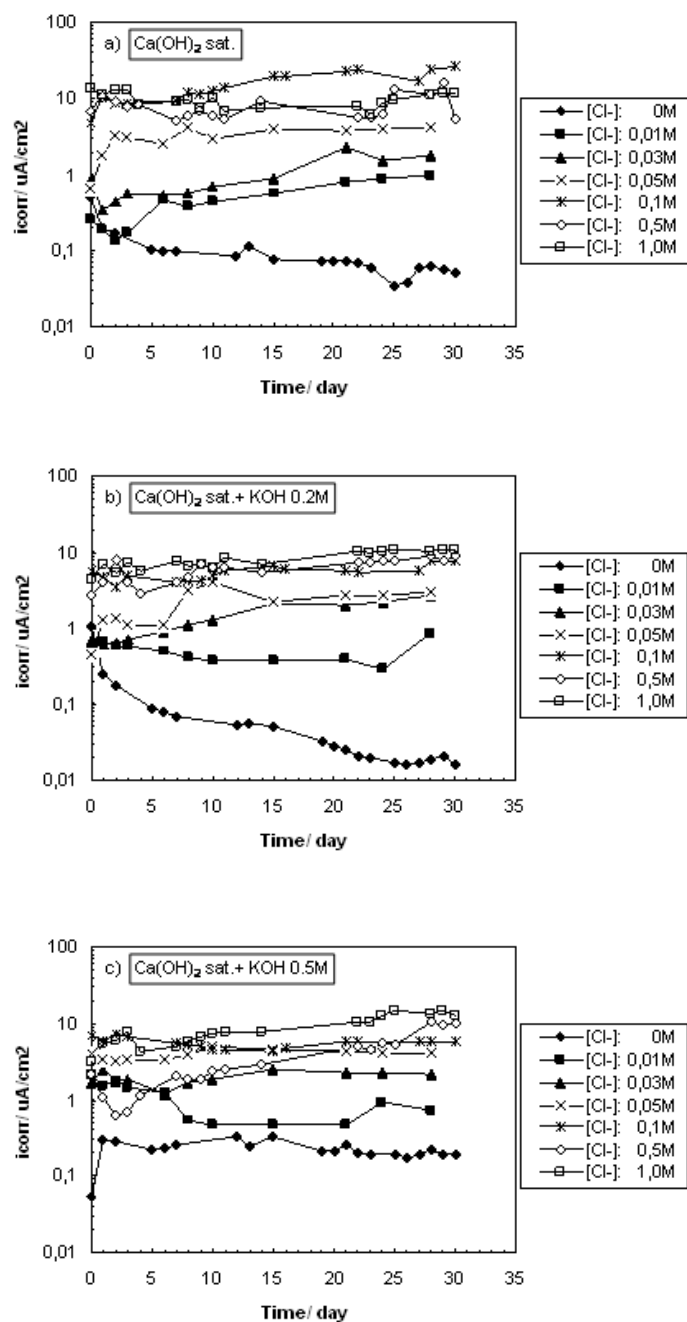


Figure IV.18.  $i_{corr}$  evolution of conventional prestressing steel exposed at several alkaline media polluted with chlorides. a) pH 12.5 +  $[Cl^-]$ . b) pH 13.2 +  $[Cl^-]$ . c) pH 13.5 +  $[Cl^-]$ .

Esta disminución de la susceptibilidad a sufrir procesos de corrosión al aumentar la alcalinidad del medio de exposición concuerda con los resultados obtenidos en el estudio mediante voltametría cíclica.



Después de los ensayos, se ha realizado una inspección con la lupa para comprobar en que casos el acero ha sufrido corrosión visible en al superficie de exposición. En las figuras IV.19, IV.20 y IV.21, se presentan las fotografías de los aceros expuestos en los tres medios alcalinos contaminados con 0,05M de  $\text{Cl}^-$  una vez fue retirada la capa de óxido. Efectivamente las superficies analizadas muestran un descenso en la intensidad de las picaduras conforme aumenta el pH del medio de exposición.

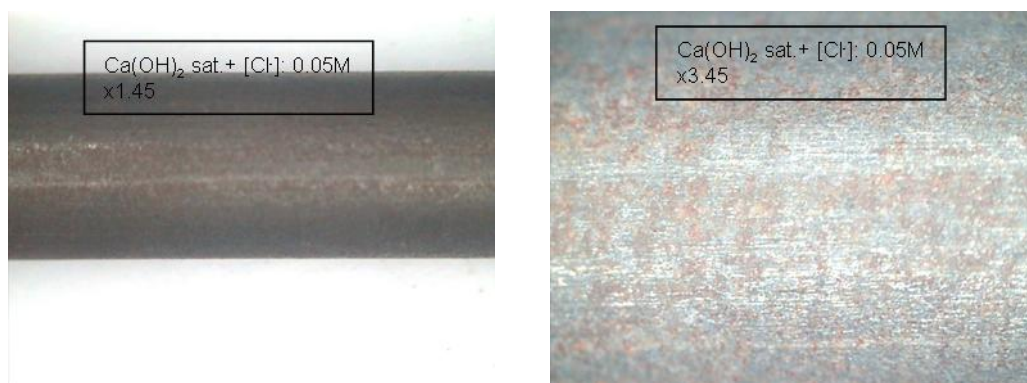


Figure IV.19. Steel surface photograph after Rp test in pH 12.5 +  $[\text{Cl}^-]$ : 0.05M media.

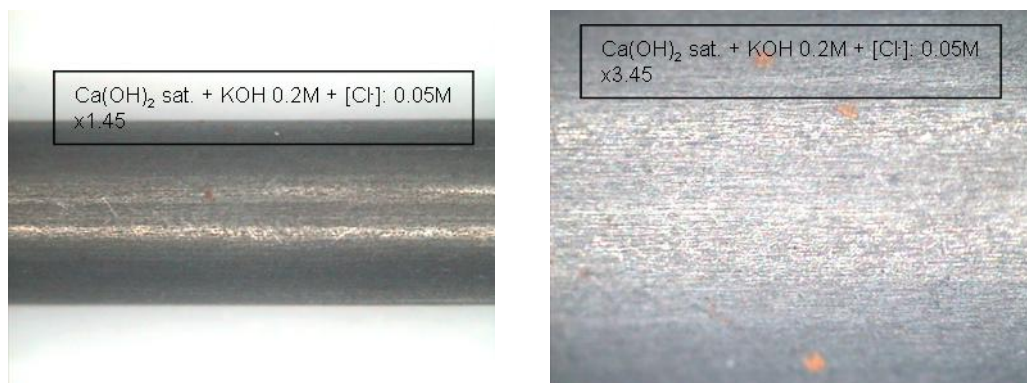


Figure IV.20. Steel surface photograph after Rp test in pH 13.2 +  $[\text{Cl}^-]$ : 0.05M media.

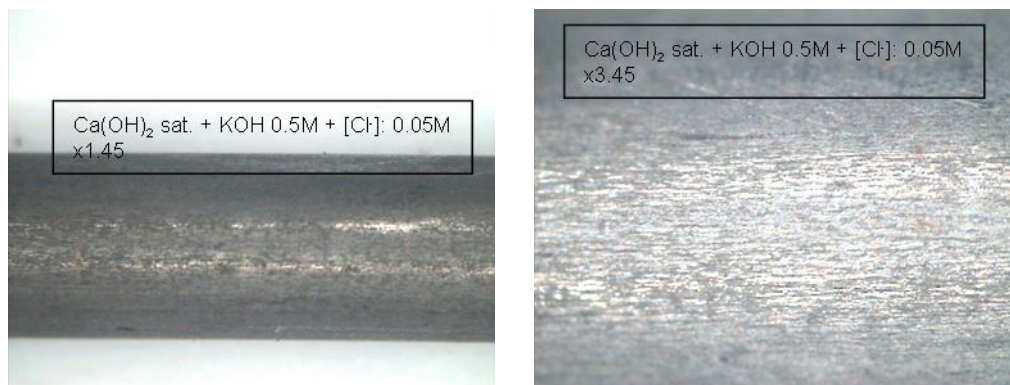


Figure IV.21. Steel surface photograph after Rp test in pH 13.5 +  $[Cl^-]$ : 0.05M media.

Para visualizar mejor el efecto del pH del medio en el proceso de corrosión del acero se ha representado en la figura IV.22a-f las densidades de corriente acumulada en función de la concentración de cloruros añadida para los tres medios de ensayo, acompañados de los valores de pH que presentan las disoluciones de forma similar a la que se propone en trabajos anteriores [Andrade C. 2008].

Uno de los hechos importantes que hay que destacar es la escasa influencia del descenso de pH ocasionado por la adición de iones cloruro en el medio, ya que estas variaciones de pH son muy bajas comparadas con los grandes aumentos de  $i_{corr}$  que se han calculado. Los únicos factores que han demostrado una clara influencia en los procesos de corrosión son el pH del medio y la concentración de cloruros. Las figuras IV. 22a y b muestran como al aumentar el pH del medio de exposición, las corrientes de corrosión registradas son menores, sin embargo este efecto se ve minimizado cuando la concentración de cloruro alcanza valores de 0,5M tal y como puede verse en la figura c y d, donde el incremento de la concentración de cloruro al medio produce densidades de corrosión similares en los tres medios aún siendo el pH diferente. Medios en los que la corrosión es muy activa y se ha superado ampliamente la concentración umbral de  $Cl^-$  en los tres medios.

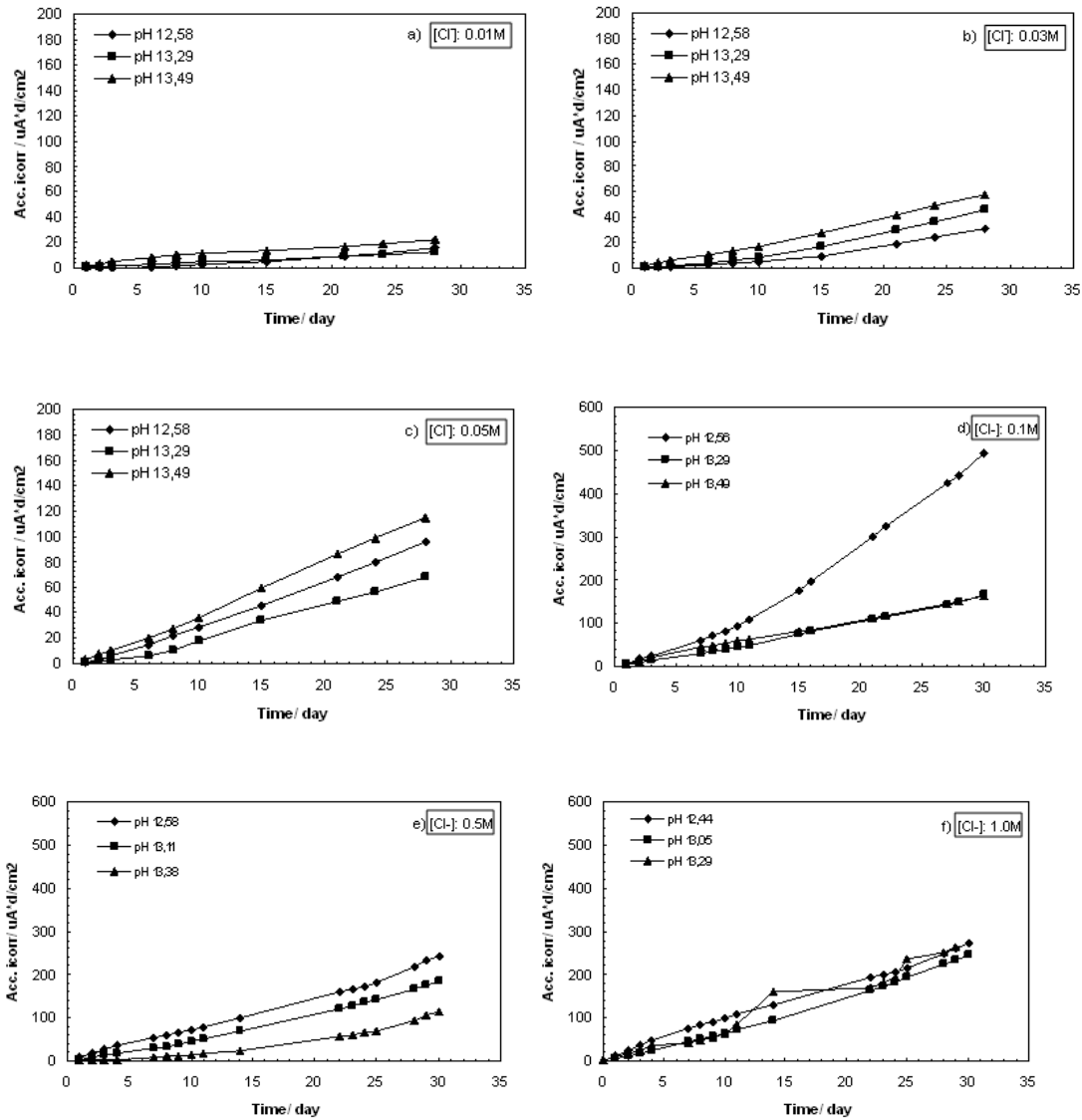


Figure IV.22. Accumulated current density evolution of conventional prestressing steel exposed at several alkaline media polluted with chlorides. a)  $[Cl^-]$ : 0.05M. b)  $[Cl^-]$ : 0.1M. c)  $[Cl^-]$ : 0.5M. d)  $[Cl^-]$ : 1.0M.

Con el fin de comprobar la fiabilidad de las medidas se ha analizado en la figura IV.23 la pérdida de masa del acero antes y después de realizar el ensayo con la pérdida de masa calculada teóricamente de los valores de carga electroquímica. En la figura puede verse la buena correlación de ambos valores para todos los casos con corrosión activa, mientras que la concordancia es menor en los aceros en los que la corrosión fue baja o no se detectó ataque sobre la armadura, y en los casos en los que se encontraron restos de corrosión bajo la cinta (casos de pH 12,5 y bajas concentraciones de cloruro).

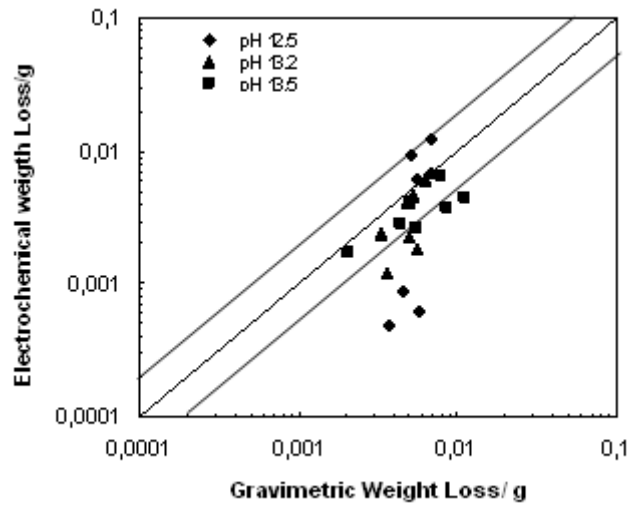


Figure IV.23. Ratio between electrochemical weight loss (during icorr tests) and gravimetric weight loss.

Tanto los resultados obtenidos mediante el estudio de las voltametrías cíclicas como los recogidos mediante los ensayos de resistencia a la polarización, muestran una respuesta similar frente al proceso de corrosión. Mediante ambas técnicas se ha encontrado que la susceptibilidad del acero convencional de pretensado a sufrir fenómenos de corrosión por picadura es mayor en el medio de pH 12,5 y decrece conforme aumenta la alcalinidad del medio. Esta tendencia de disminución de la corrosión con el aumento del pH coincide con resultados en trabajos previos en acero corrugado, aunque hay una diferencia sustancial en los valores de densidad de corriente obtenidos [Goñi S. 1990].

Para poder estudiar la cantidad de cloruros necesaria para el inicio de la corrosión del acero en los diferentes medios, se ha relacionado el cociente  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  con la carga total del sistema dividido por el número de días de ensayo (densidad de corriente media por día). El parámetro  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  es ampliamente utilizado para determinar el umbral de cloruros capaz de iniciar la corrosión activa en armaduras, datándose los primeros trabajos de finales de 1960 [Hausmann, 1967, Gouda, V.K. 1970]. La representación de los valores se muestra en la figura IV.24, en la que se observa que la densidad de corriente media calculada en estos ensayos es superior al rango de valores tomados como inicio de corrosión ( $0,1-0,2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Es decir, el acero

sufre procesos de corrosión durante los primeros 30 días de ensayo cuando está expuesto en medios alcalinos contaminados, aunque observando los valores estos no son muy altos ( $i < 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) para valores de  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  inferiores a 0,1.

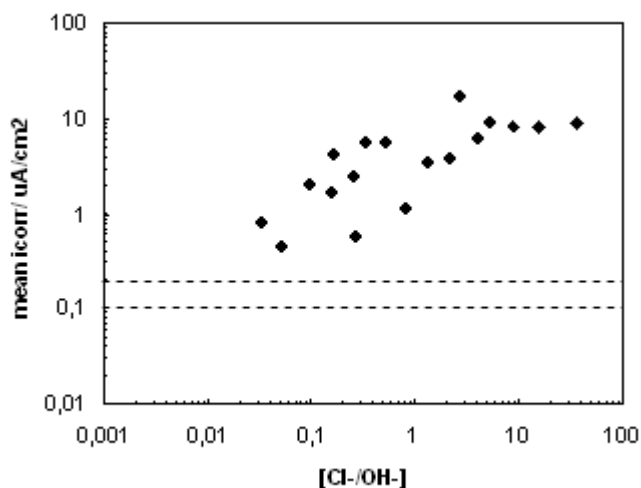


Figure IV.24. Mean current density versus  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  ratio

Comparando estos valores con los encontrados en la bibliografía para umbral de cloruros en medios alcalinos similares [Hausman 1967, Gouda 1970, Goñi S. 1990] hay casi una disminución de dos órdenes de magnitud en el valor de la relación  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$ . En estos se encontraba un valor en la relación  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  en torno a 0,25-0,8 [Alonso M.C. 2000], mientras que en los ensayos realizados en este trabajo mediante medidas de  $i_{\text{corr}}$  se encuentra un rango  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  en torno a 0,01. Esta diferencia podría ser atribuida al proceso de trefilado que sufren los aceros, que hace que aumente su susceptibilidad a la picadura del ión cloruro tal y como se recoge en las normas de construcción.

#### **IV.1.2. Acero Inoxidable de alta resistencia.**

El acero inoxidable utilizado en este estudio es un alambre trefilado en frío para aumentar la resistencia mecánica. Su diámetro es de 3,5mm y presenta una superficie lisa.

El proceso de trefilado que ha sufrido el acero inoxidable provoca cambios tanto en las propiedades mecánicas del material como en su microestructura. Previo a los estudios de corrosión se ha realizado un estudio de la variación tanto de la microestructura del material como de las propiedades mecánicas.

##### **IV.1.2.1. Caracterización química y microestructural del material.**

Los resultados de los análisis químicos del acero inoxidable 1.4436 (316L) obtenidos mediante combustión, métodos clásicos de volumetría y gravimetría, y espectrofotometría se presentan en la tabla IV.7.

Table IV.7. Chemical composition of High Strength Stainless Steel (HSSS) 1.4436.

Sample	C/ %	Cr/ %	Ni/ %	Mo/ %
1.4436 (316L)	0.022	18.1±0.1	12.90±0.05	2.15±0.02

El acero inoxidable de alta resistencia en estudio presenta una composición química típica de los aceros inoxidables austeníticos, tal y como puede observarse en la tabla IV.7 Los aceros austeníticos se caracterizan por la alta proporción de Níquel (>7%) en su composición, ya que es un elemento austeno-estabilizante, es decir, favorece y estabiliza la formación de fase austenítica en el acero. En la figura IV.23 están expuestas las micrografías de la microestructura del acero inoxidable de alta resistencia, en la imagen de la izquierda se presenta la sección longitudinal y en la derecha la microestructura de la sección transversal.

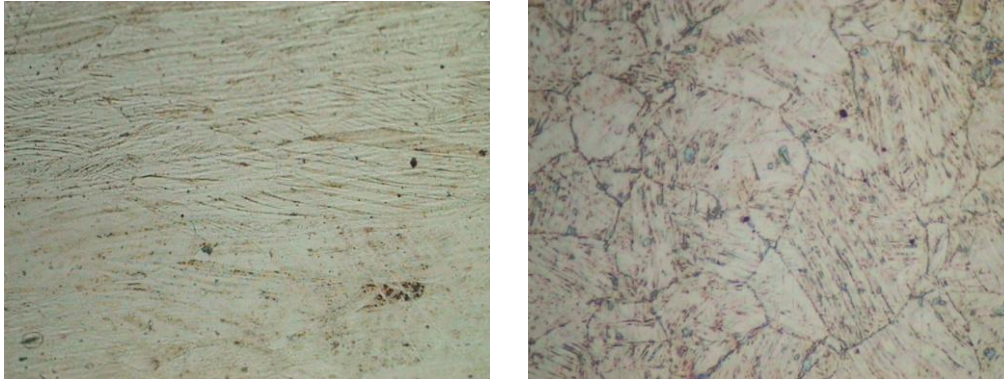


Figure IV.25. Microstructure of HSSS. Left. Longitudinal section, Right. Transversal section.

Se puede apreciar en la figura IV.25izq una deformación en el grano austenítico en la dirección del proceso de trefilado, alargando el grano poligonal austenítico, también se pueden apreciar pequeñas agujas que surcan el grano austenítico indicando la presencia de fase martensítica en la microestructura. En la micrografía transversal (fig. IV.25dcha..) aparecen granos austeníticos bien definidos, en este caso también se aprecia la aparición de fase martensítica caracterizada por pequeñas agujas dentro del grano austenítico.

Con el fin de detectar mediante métodos experimentales la presencia de martensita en el acero se ha realizado un ensayo de rayos X. En la figura IV.26 está representado el difractograma del acero inoxidable, en él aparecen los picos característicos de la fase austenítica y de la fase martensítica.

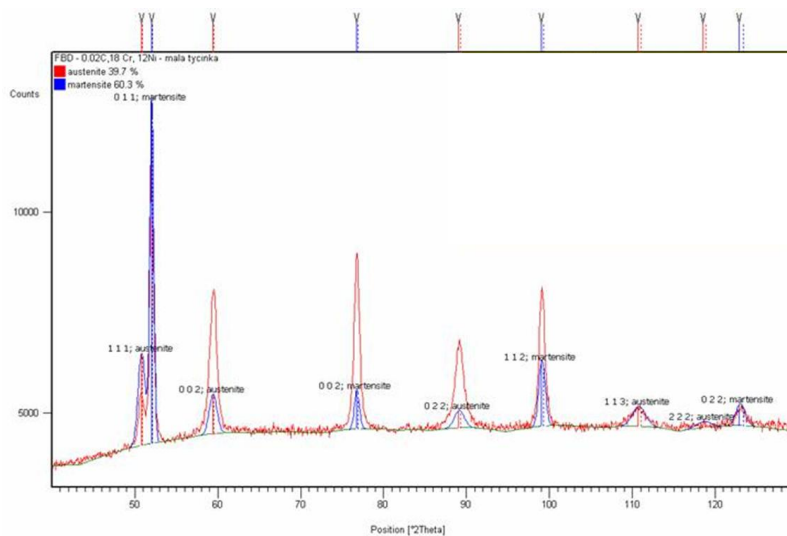


Figure IV.26. Ray X diffractogram of high strength stainless steel 1.4436.

Es conocida la aparición de fase martensítica en aceros inoxidable de alta resistencia que han sido sometidos a un proceso de trefilado, existiendo una relación entre el grado de deformación con la cantidad de transformación martensítica encontrada [Mirzadeh, H 2008, Das A. 2008, Tavares S. 2008, Tavares S. 2009]. La proporción de austenita transformada depende de varios factores tales como el grado de aleación del material y de la temperatura de deformación del material. Cuanto más aleados estén los aceros inoxidable con elementos austeno-estabilizantes como Ni o Mn menor será su transformación. La dependencia con la temperatura de enfriamiento también es grande ya que para que se produzca dicha transformación tiene que estar por debajo de la denominada temperatura de transformación martensita ( $M_d$ ) [Durand-Charre M. 1972, Olson G.B 1972, Coubrough G.J. 1993].

Esta transformación martensítica podría variar el comportamiento frente a la corrosión de los aceros inoxidable según se ha publicado recientemente [Wu Y., 2009], de ahí la importancia del estudio de esta transformación en el acero inoxidable.

#### **IV.1.2.2 Influencia del trefilado en las propiedades mecánicas.**

En la tabla IV.8, están representados los parámetros mecánicos determinados de las curvas tensión deformación.

Table IV.8 Mechanical parameters of HSSS 1.4436.

Max. Strength/ Mpa	Yield Strength/ Mpa	Strain/ %	Cross reduction/ %
1357 $\pm$ 2	1185 $\pm$ 5	2,2 $\pm$ 0,1	34,57

En la tabla puede observarse los altos valores que alcanza el acero después del proceso de deformación en frío teniendo en cuenta que el valor de carga máxima y límite elástico de este acero inoxidable sin trefilar están en torno a los 600 y 250 MPa respectivamente [EuroInox 2007].



#### IV.1.2.3 Influencia del pH en la pasivación del material.

##### Estudio mediante voltametría cíclica.

Las curvas registradas mediante CV cuando el acero inoxidable de alta resistencia estuvo expuesto a los tres medios alcalinos de pH 12,5, 13,2 y 13,5 se representan en la figura IV.27. Tal y como puede observarse, en los tres casos el acero inoxidable de alta resistencia presenta una capacidad de pasivación en el rango de potenciales ensayado. En el voltagrama se pueden distinguir tres zonas:

1. Zona desde el proceso de evolución de hidrógeno hasta -600mV vs. SCE. Aunque en esta zona no se ha podido detectar los picos de oxidación típicos del  $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ . [Abreu C.M. 2006]
2. Zona de pasividad. Esta zona corresponde al rango de estabilidad de la capa pasiva, aunque el rango de potenciales depende del pH de exposición (siendo menor al aumentar el pH del medio) aparece en un rango de (-600, 50mV vs. SCE). Las corrientes residuales determinadas en los tres medios de exposición son inferiores a  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , indicando la alta capacidad protectora de la capa pasiva en comparación con el acero convencional.
3. Zona de transpasividad (entre +50 y +600mV vs. SCE). Esa zona es típica de los aceros aleados con Cr, es debida a la oxidación del  $\text{Cr}^{3+}$  de la capa pasiva, produciéndose la oxidación  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$  [Abreu C.M. 2004], la cual queda marcada por un aumento de la corriente en torno a los 100mV para los tres casos. El acero sufre el fenómeno de transpasividad debido al Cr en los tres medios aunque como puede observarse en la curva a medida que aumenta el pH del medio la corriente registrada es mayor indicando una mayor disolución de  $\text{Cr}^{3+}$ . En la zona de transpasividad se alcanzan corrientes residuales estables únicamente en el caso de pH 12,5 de  $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , ya que con el aumento del pH esta meseta no aparece, aumentando el valor de corriente hasta el potencial de oxidación del agua.

Esta zona de transpasividad presenta mayores densidades de corriente conforme aumenta el pH del medio, llegando a no estabilizarse la corriente en esta zona en el caso de exposición a un medio de pH 13,5.

El fenómeno de transpasividad sólo aparece para el caso del Cromo y no para el resto de aleantes. Estudios previos [Abreu C.M. 2004, Abreu C.M. 2006] utilizando XPS, indican que la oxidación del níquel aparece a potenciales muy próximos al potencial de oxidación del agua no detectándose un pico de oxidación como en el caso del Cromo. Otros estudios [Abreu C.M. 2004, Abreu C.M. 2003] han detectado además un pico de oxidación del Mo ( $\text{MoO}_2/\text{Mo}_4^{-2}$ ) en torno a los -1200mV, valores de potencial que no se han barrido en este estudio.

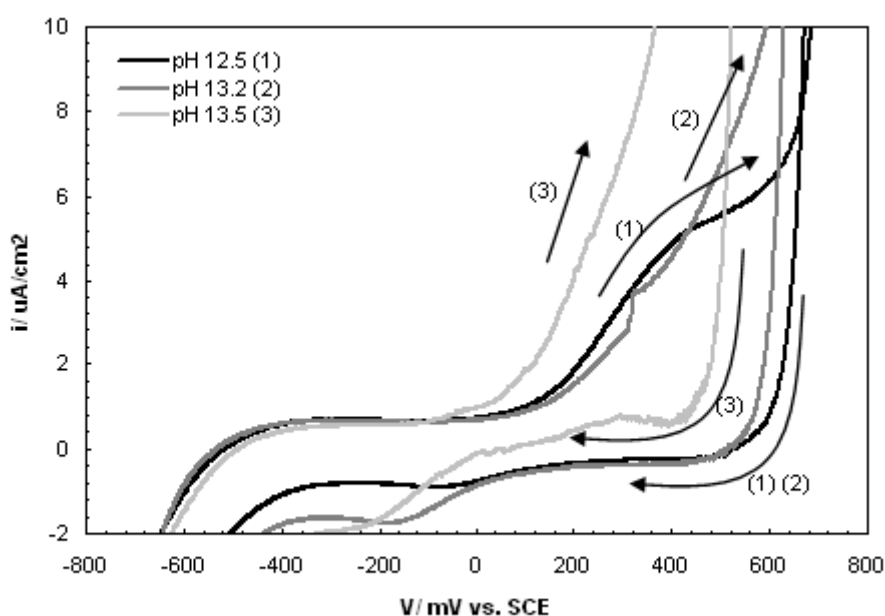


Figure IV.27. Cyclic voltammograms for HSSS 1.4436 in different alkaline media.

#### Estudio mediante medidas de $E_{\text{corr}}/i_{\text{corr}}$ .

La evolución de los valores de potencial de corrosión durante el tiempo de exposición a los tres medios alcalinos se presenta en la figura IV.28. El comportamiento en los tres medios alcalinos es de pasividad, no detectándose influencia del pH del medio en los valores de potencial de corrosión. En los tres casos se detecta un incremento anódico del potencial en los primeros días de ensayo, a partir del cual los valores permanecen estables en torno a los -200mV durante todo el ensayo.

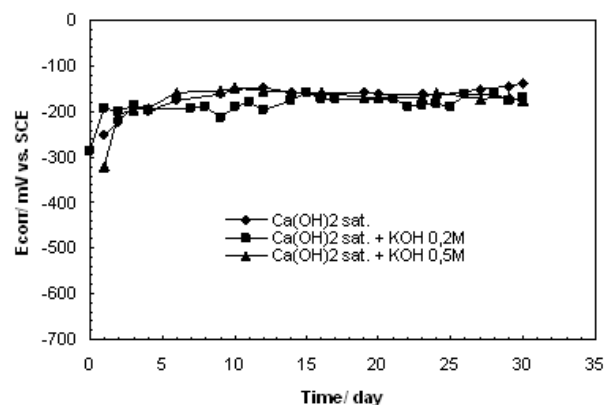


Figure IV.28. Open circuit potential evolution of HSSS 1.4436 in contact with different alkaline media.

Los valores calculados de densidad de corriente en los tres medios alcalinos se presentan en la figura IV.29.. Estos cálculos se han realizado mediante las medidas de  $R_p$  tomadas durante el ensayo, como constante B se ha tomado 31mV, valor deducido del estudio mediante pendientes de Tafel expuesto en el apéndice A. Conforme aumenta la alcalinidad del medio los valores de densidad de corriente aumentan ligeramente, aunque a pesar de ese aumento, en los tres medios de exposición el acero permanece pasivo durante el ensayo, no alcanzándose valores superiores a  $0,2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

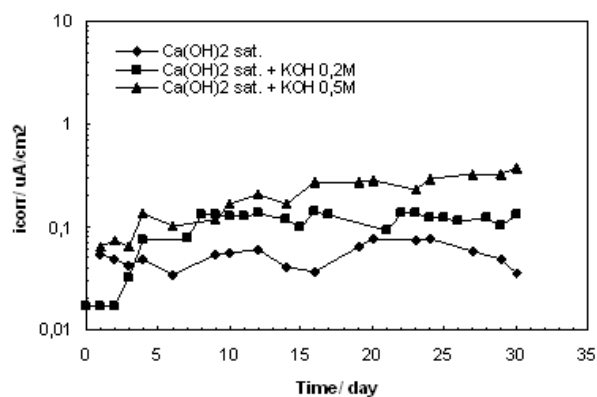


Figure IV.29.. Current density evolution of HSSS 1.4436 in contact with different alkaline media.

Mediante las dos metodologías se muestra la pasividad del acero inoxidable en este rango de pH y que conforme aumenta el pH del medio la capa pasiva presenta mayor transferencia electrónica.

#### IV.1.2.4. Ruptura de la capa pasiva por la presencia de ión cloruro en disolución.

##### Estudio mediante voltametría cíclica.

De la misma forma que en el acero convencional, se han realizado CV con el acero inoxidable de alta resistencia expuesto a los tres medios alcalinos con distintas adiciones de ión cloruro. En las figuras IV.30, IV.31 y IV.32 se presentan ejemplos de las curvas más representativas en estos medios.

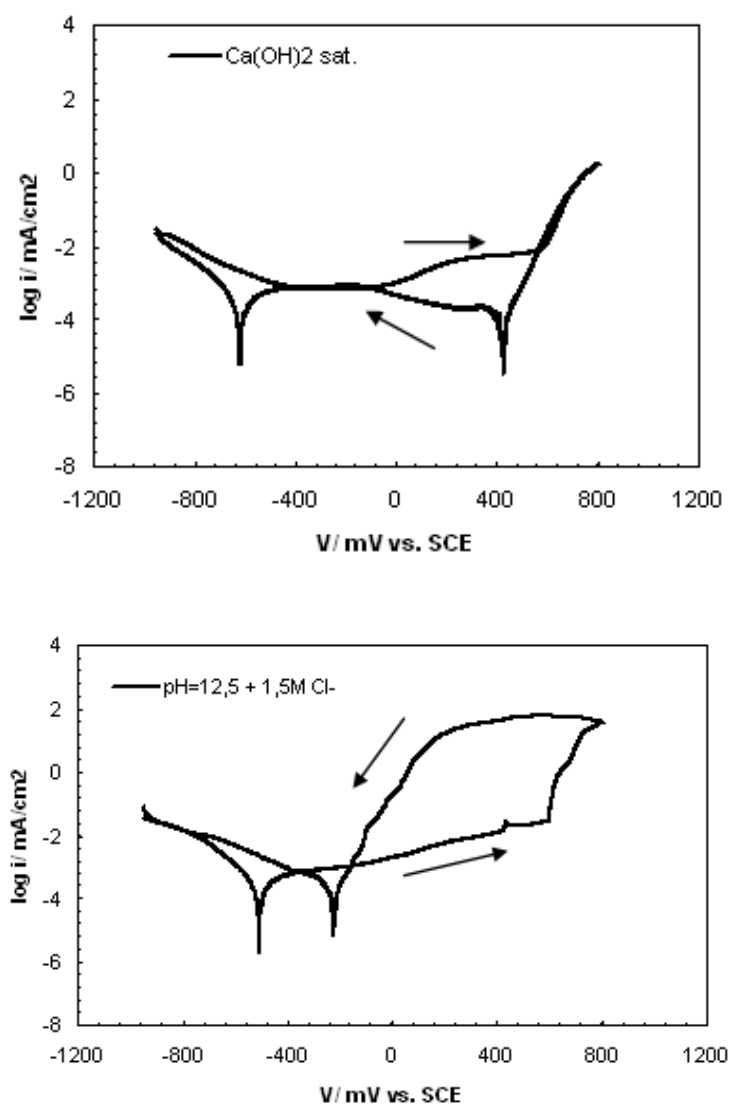


Figure IV.30. Cyclic voltammograms for HSSS 1.4436 in pH 12.5 media with and without chlorides.

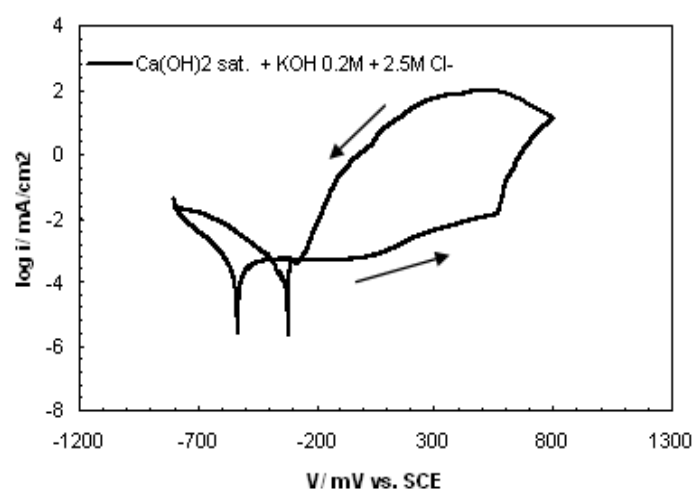
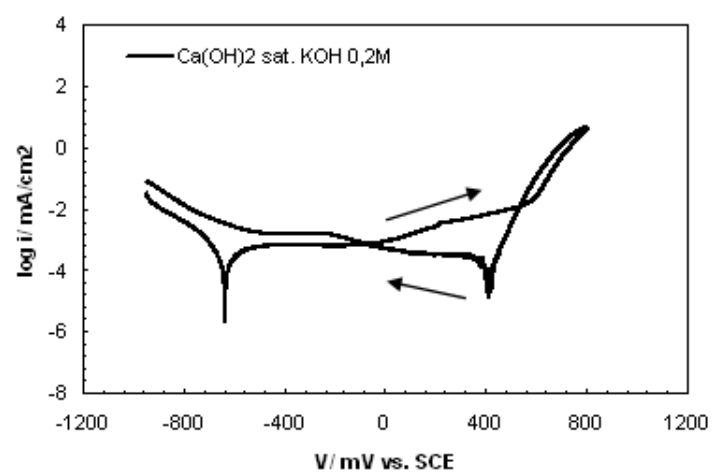
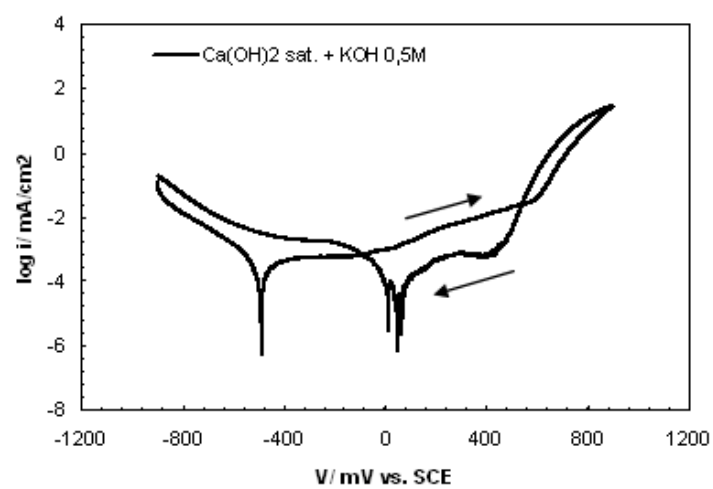


Figure IV.31. Cyclic voltammograms for HSSS 1.4436 in pH 13.2 media with and without chlorides.



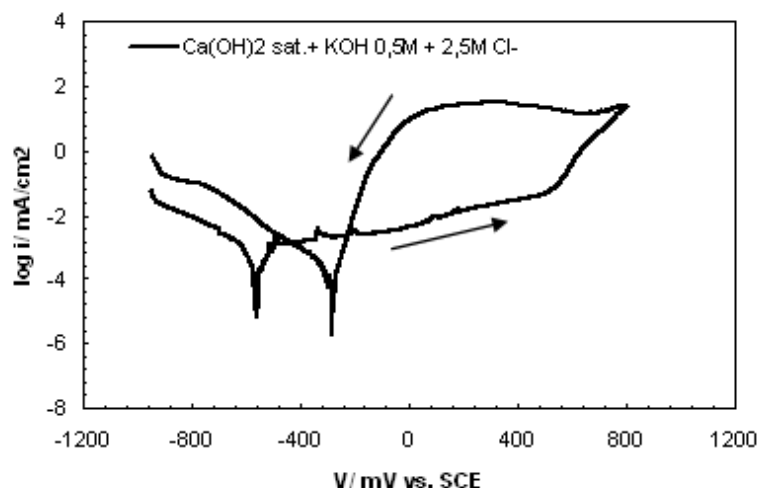


Figure IV.32. Cyclic voltammograms obtained for HSSS 1.4436 in pH 13.5 media with and without chlorides.

Los potenciales de picadura y repasivación deducidos de todas las curvas donde ha tenido lugar proceso de corrosión, se presentan en las tablas IV.9 y IV.10. Solamente se han detectado procesos de picadura en los casos en los que se adicionaron altas concentraciones de ión cloruro al medio. En el caso de pH 12,5 la picadura se detecta a partir de una concentración de 1,5M  $\text{Cl}^-$  (tres veces superior al contenido de cloruros en agua de mar), al aumentar el pH del medio la resistencia frente a la corrosión por picadura aumenta, detectándose corrosión en el medio contaminado con una concentración de cloruros 2,5M.

Table IV.9. Pitting potentials values for HSSS 1.4436 determined by CV.

Epit/ mV vs. SCE	[Cl <sup>-</sup> ]: 1.0M	[Cl <sup>-</sup> ]: 1.5M	[Cl <sup>-</sup> ]: 2.5M
Ca(OH) <sub>2</sub> sat.	---	+590, >Ox H <sub>2</sub> O	+520, >Ox H <sub>2</sub> O
Ca(OH) <sub>2</sub> sat. + KOH 0,2	---	---	+400, >Ox H <sub>2</sub> O
Ca(OH) <sub>2</sub> sat. + KOH 0,5	---	---	+500, >Ox H <sub>2</sub> O

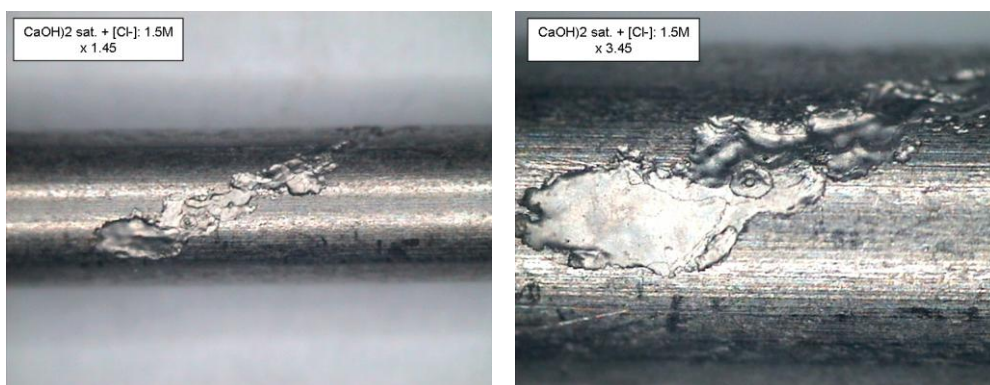
Table IV.10. Repassivation potentials values for HSSS 1.4436 determined by CV.

Erep/ mV vs. SCE	[Cl <sup>-</sup> ]: 1.0M	[Cl <sup>-</sup> ]: 1.5M	[Cl <sup>-</sup> ]: 2.5M
Ca(OH) <sub>2</sub> sat.	---	-137, -81	-216, -180
Ca(OH) <sub>2</sub> sat. + KOH 0,2	---	---	-263, -244
Ca(OH) <sub>2</sub> sat. + KOH 0,5	---	---	-216, -188

En los cuatro casos en los que se ha producido corrosión por picadura, se ha encontrado un potencial de picadura muy próximo al potencial de oxidación del agua, es decir en el límite de éste con la zona de transpasividad. Los potenciales de repasivación determinados de las curvas muestran valores más anódicos al aumentar el pH del medio. Este ennoblecimiento de los potenciales de picadura indican menor intensidad en los procesos de corrosión, presentando los aceros mayor capacidad repasivante [Frankel G.S. 1998].

En el medio de pH 12,5, la zona de transpasividad presentaba los valores menores y más estables (fig IV.27), aumentando la corriente en la zona de transpasividad con el pH. Vuelve a detectarse mayor susceptibilidad de sufrir corrosión por picadura en el medio que presenta valores de densidad de corriente residual menores, hecho explicado anteriormente debido a la posible diferente composición de la capa pasiva.

Una vez finalizado el ensayo de voltametría cíclica los aceros fueron examinados con el fin de detectar las picaduras. En la figura IV.33 se muestran las micrografías de la superficie de los aceros en los que se detectaron procesos de picadura durante el ensayo de voltametría cíclica.



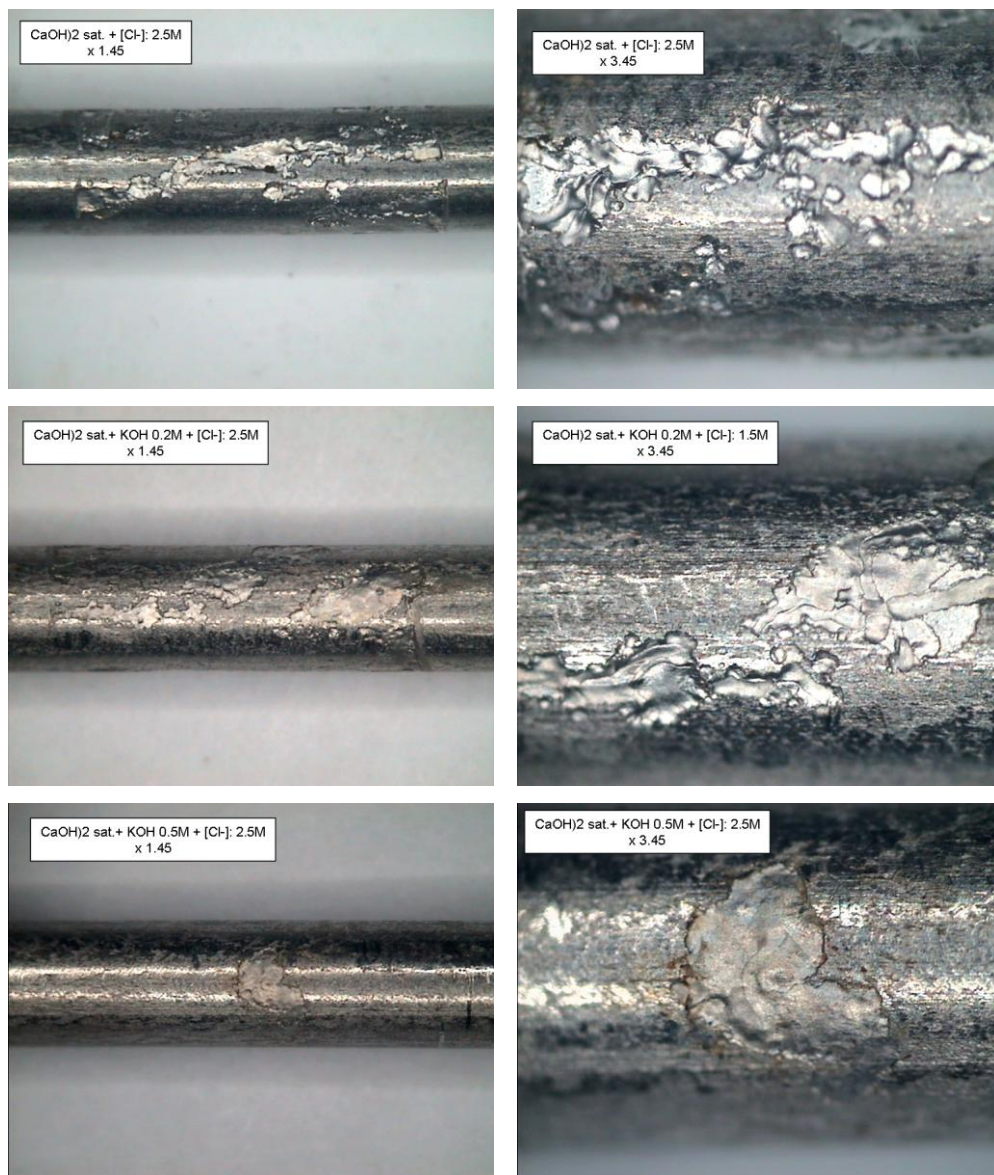


Figure IV.33. Steel surface after CV where pitting corrosion has been detected.

Observando las imágenes de la superficie de los aceros, en todos aparecen picaduras pero de diferente intensidad, las picaduras son más numerosas y ocupan mayor superficie de exposición cuanto menor es el pH y mayor concentración de ión cloruro hay en disolución.

Para evaluar la susceptibilidad de sufrir corrosión por picadura se ha utilizado el mismo método de análisis que en el caso del acero convencional, mediante el cálculo de la carga durante el proceso de corrosión durante la voltametría. En la tabla IV.11 están expuestos los valores calculados.



Table IV.11. Charge density due to pitting corrosion process, calculated from CV.

$Q/ C/cm^2$	$[Cl^-]: 1.0M$	$[Cl^-]: 1.5M$	$[Cl^-]: 2.5M$
$Ca(OH)_2$ sat.	---	15.49	42.23
$Ca(OH)_2$ sat. + KOH 0,2	---	---	37.71
$Ca(OH)_2$ sat. + KOH 0,5	---	---	18.11

De la tabla IV.11 se deduce un aumento de la densidad de carga al disminuir el pH del medio y aumentar la concentración de iones cloruro, tal y como se había detectado mediante la inspección visual del daño por formación de picaduras.

Para confirmar los valores de carga calculados, se ha realizado (en los casos donde se detectó picadura) un estudio gravimétrico antes y después de realizar la voltametría. Se ha encontrado unos los valores de pérdida de masa durante el proceso de corrosión que se ajustan con los calculados mediante los valores de carga (pérdida electroquímica), tal y como puede observarse en la figura IV.34.

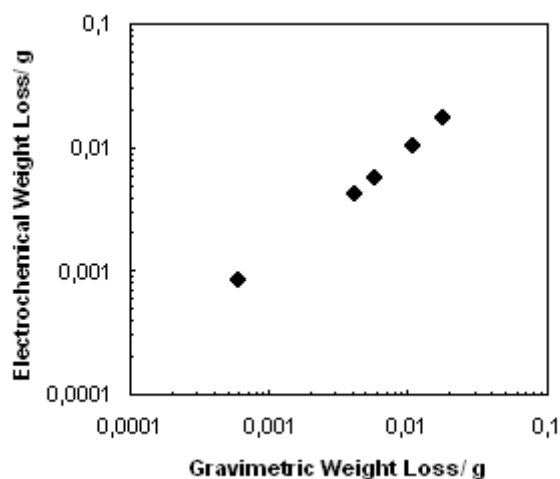


Figure IV.34. Relation between electrochemical weight loss and gravimetric weight loss.

Los pocos valores encontrados en la literatura indican que el umbral de cloruros para el inicio de la corrosión en aceros austeníticos (316, 304 y ensayados en disolución) se encuentra a valores superiores de 2 para un rango de pH mayor de 12,5

[Bertolini L. 1996]. Los valores de carga obtenidos durante el proceso de picadura se han representado en la figura IV.35 frente a sus valores de  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$ .

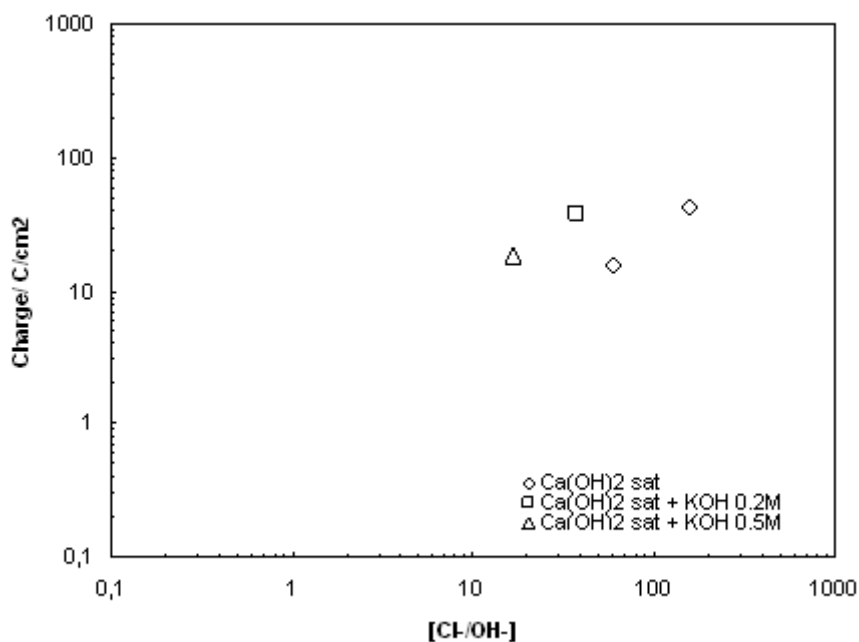


Figure IV.35. Charge generaed during pitting corrosion process relationated with bibliographyc  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  threshold value.

Puede observarse como mediante ensayos de voltametría cíclica el valor umbral para el inicio de la corrosión es un orden de magnitud superior a los encontrados en la bibliografía. La carga calculada en los casos donde se produce corrosión es mayor de  $10\text{C}/\text{cm}^2$ . Este aumento del umbral en un orden de magnitud se ha tomado considerando que el ión cloruro produce la ruptura de la capa pasiva, aunque este aparece en la mayor parte de los ensayos realizados en las inmediaciones del potencial de oxidación del agua, tal y como se mostró en la tabla IV.9.

#### Estudios mediante $E_{\text{corr}}/i_{\text{corr}}$ .

La evolución del potencial de corrosión del acero inoxidable cuando se produce la adición de contaminantes al medio en los tres medios alcalinos, se presenta en las figuras IV.36a, IV.36b y IV.36c.

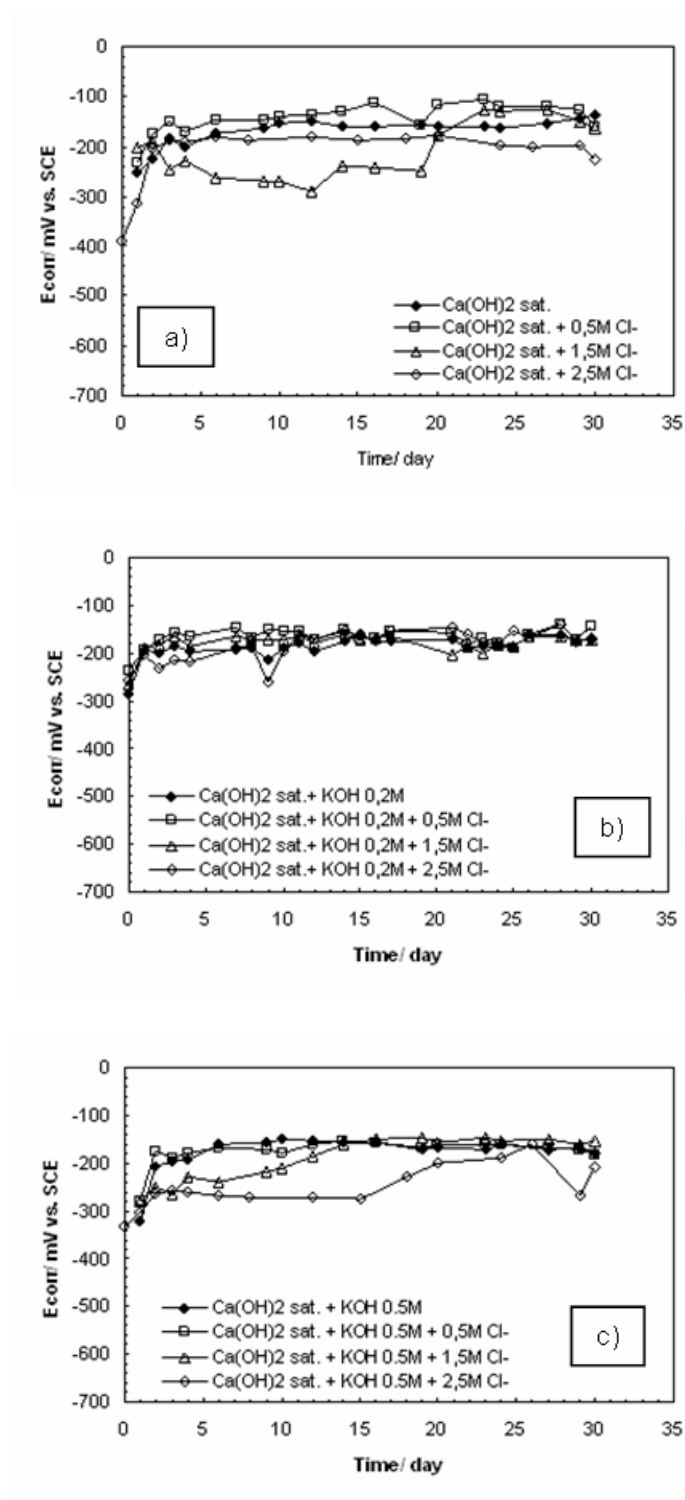
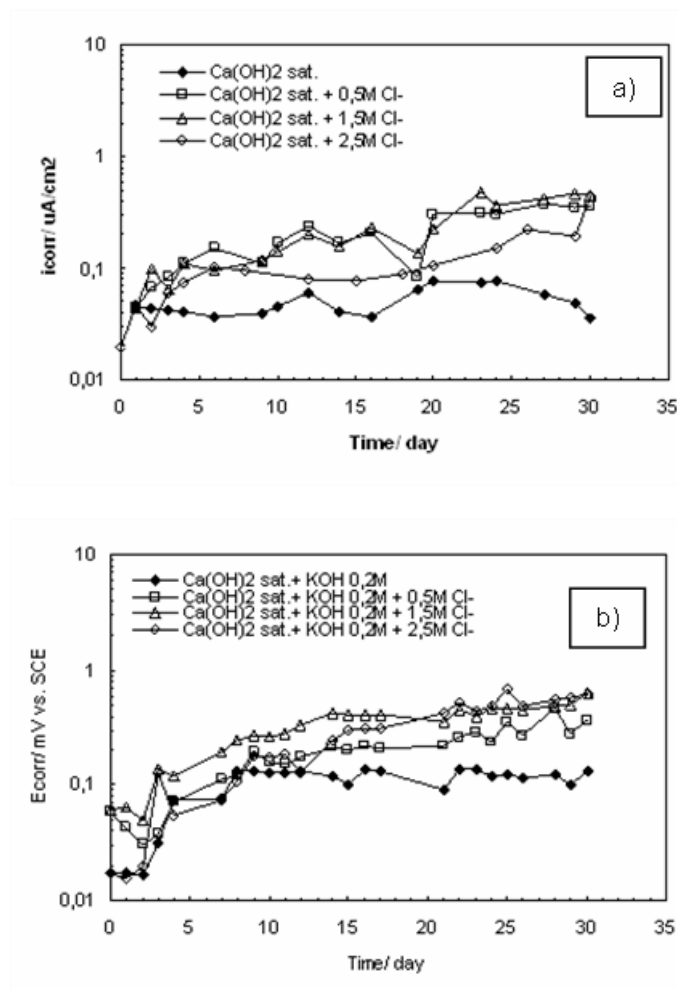


Figure IV.36. Open circuit potential evolution of HSSS 316 in contact with different alkaline media polluted with several concentrations of Chlorides.a) pH 12.5, b) 13.2 and c) 13.5.

Los valores registrados de potencial de corrosión se sitúan, para todos los casos ensayados, en el rango de potenciales entre -150 y -300mV vs. SCE, de ellos no se

deducen procesos de corrosión activos en los aceros. Paralelo a este estudio de potencial, se ha realizado un análisis mediante ruido electroquímico de potencial. Los resultados obtenidos concuerdan con las medidas de los ensayos realizados durante un mes de la figura IV.28, en los que no se encontraron signos de formación de picaduras. El tratamiento de datos mediante la técnica de ruido y los resultados se exponen en el apéndice B.

De la misma forma la densidad de corriente calculada a partir de las medidas de  $R_p$  en el acero expuesto a los diferentes medios alcalinos contaminados se muestran en la figura IV.37a, IV.37b y IV.37c. En ninguno de los casos presentados en las gráficas se advierten valores de densidad de corriente por encima de  $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , indicando la ausencia de procesos de corrosión intensos incluso a 2,5M de ión cloruro.



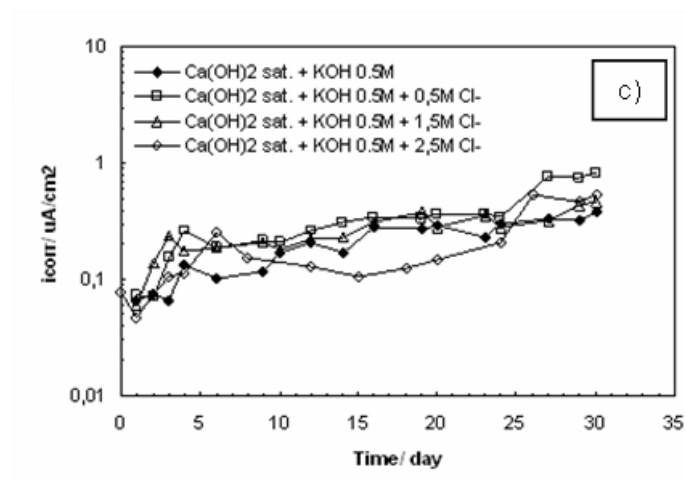


Figure IV.37. Current density evolution of HSSS 316 in contact with different alkaline media polluted with several concentrations of Chlorides. a) pH 12.5, b) 13.2 and c) 13.5.

El único hecho remarcable que se puede deducir de las graficas es que el incremento de los valores de densidad de corriente respecto al medio sin clorurar, disminuye conforme aumenta el pH del medio, al igual que ocurría en el acero convencional de alta resistencia.

Con el fin de estudiar la influencia del pH en función de las concentraciones de iones cloruro en los diferentes medios, se ha representado en la figura IV.38a-d la densidad de corriente acumulada para los distintos medios acompañados de los valores de pH en cada caso. No se aprecia una tendencia común en los resultados obtenidos con respecto al pH del medio ya que en los valores de densidad de carga acumulada no muestran cambios significativos y en todos los casos el valor total que se alcanza está en torno a los  $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Estos valores de densidad de corriente acumulada son mucho menores a los calculados y representados en la figura IV.22 para el acero convencional, en el que se encontraban valores en torno a  $200\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

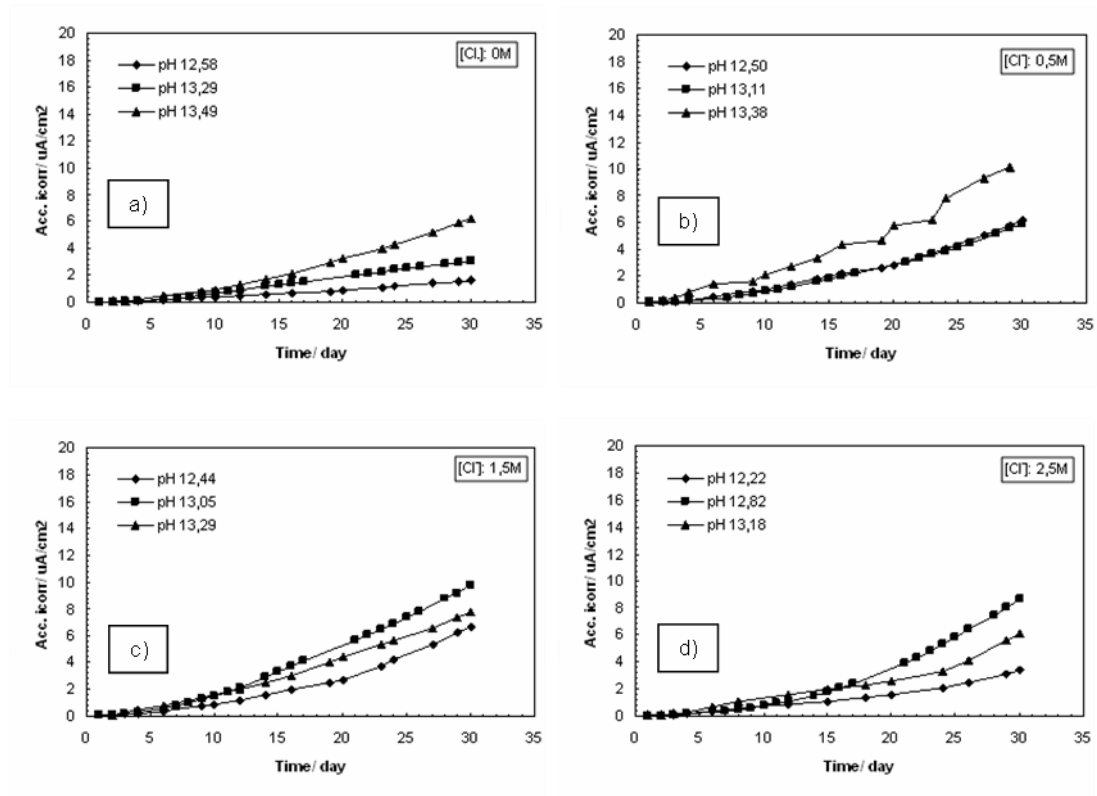


Figure IV.38. Accumulated current density evolution of conventional prestressing steel exposed at several alkaline media polluted with chlorides. a)  $[Cl^-]$ : 0M. b)  $[Cl^-]$ : 0.5M. c)  $[Cl^-]$ : 1.5M. d)  $[Cl^-]$ : 2.5M.

Se ha calculado el incremento de carga durante todo el ensayo entre los medios clorurados respecto al medio sin cloruros para estudiar que medio registra la mayor variación en su reactividad por la adición de iones cloruro al medio. En el diagrama de barras de la figura IV.39 se representa esta variación en función de la cantidad de iones cloruro añadidos en cada medio.

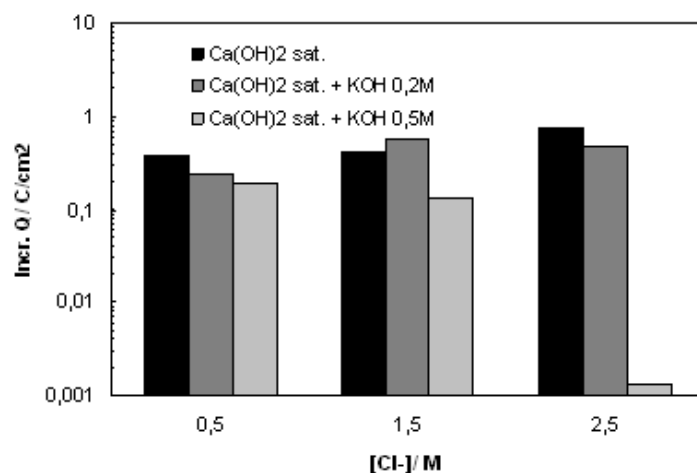


Figure IV.39. Charge increment induced by ion chloride in solution test.

En ninguno de los casos estudiados la adición de ión cloruro provoca un aumento de carga superior a  $1\text{C}/\text{cm}^2$ , lo que indicaría la poca actividad del acero inoxidable de alta resistencia estudiado incluso cuando está expuesto a altas concentraciones de ión cloruro. El medio de menor alcalinidad muestra un aumento conforme aumenta la cantidad de cloruros al medio de exposición, alcanzándose un valor de  $0,7\text{C}/\text{cm}^2$  para el caso de mayor concentración de iones cloruro añadido al sistema. En el medio de pH 13,2 el valor de incremento de carga permanece casi constante independientemente de la concentración de iones cloruro añadido al medio. En el caso que menor influencia presenta el ión cloruro es en el medio de mayor alcalinidad (pH 13,5), esto es debido a que los valores de densidad de carga registrados en el medio sin cloruro eran los más altos de los tres medios.

La baja susceptibilidad a sufrir fenómenos de corrosión deducida de los ensayos de  $i_{\text{corr}}$  también se ve reflejada en los resultados obtenidos mediante el estudio de voltametría cíclica, donde sólo se detectaba picadura cuando el acero estaba expuesto a las máximas concentraciones de ión cloruro, presentando unos valores de potencial de picadura muy anódicos. Los valores de densidad de corriente no muestran procesos de corrosión intensa para ninguno de los casos, esto puede ser debido a que el periodo de iniciación de nucleación de las picaduras es mayor que el tiempo de ensayo, ya que como puede observarse en las figuras en ningún caso se alcanzan valores significativos de corrosión, o bien que las picaduras son demasiado pequeñas para poder detectarlas.

Se ha relacionado la densidad de corrosión media con la relación  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  de los diferentes medios. En la figura IV.40 se presenta esta relación, advirtiéndose los bajos valores registrados incluso para altos valores de  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$ .

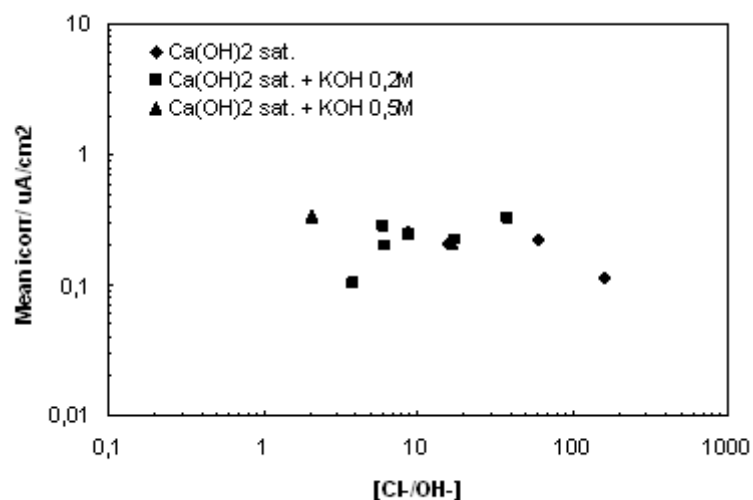


Figure IV.40. Relation between  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  parameter and Mean icorr deduced from icorr evolution study.

#### IV.1.2.5. Influencia de la Temperatura en los procesos de corrosión por picadura en el acero Inoxidables de alta resistencia 1.4436 (316L).

##### Estudio mediante Voltametría Cíclica.

Las ciclovoltametrías registradas para el acero inoxidable de alta resistencia en contacto con un medio de composición  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat. + KOH 0.2M a una temperatura de 5°C, no ha mostrado proceso de picadura a ninguna de las concentraciones de ión cloruro añadido. En la figura IV.41. se muestra la curva 0 y 2.5M de ión cloruro.



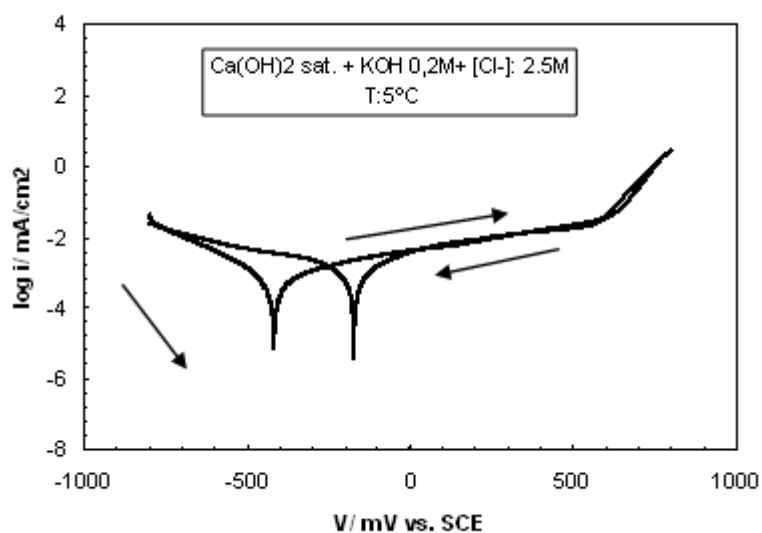
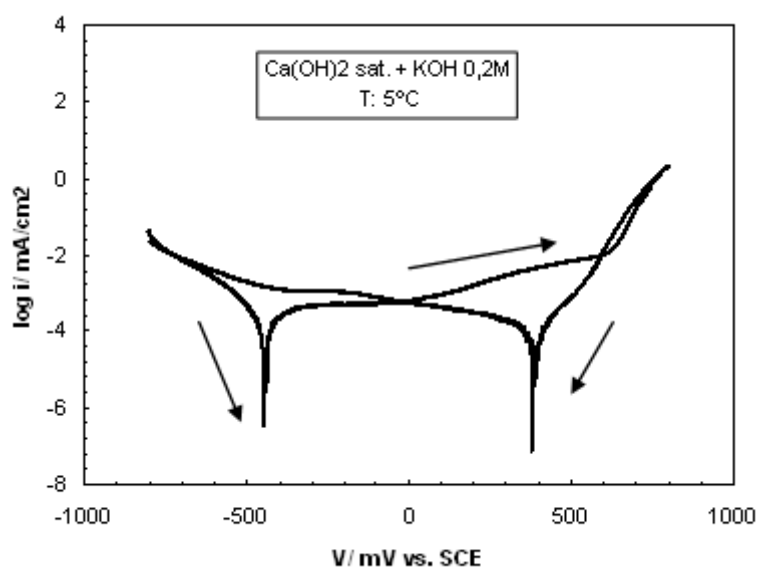


Figure IV.41. Cyclic voltammograms for HSSS 1.4436 in pH 13.2 media with and without chlorides (T: 5°C).

Las curvas registradas para el acero expuesto en los mismos medios pero a una temperatura de 50°C han presentado mayor susceptibilidad de sufrir procesos de picadura, en la figura IV.42 se presentan las curvas realizadas en un medio sin cloruro y con 0,5M de ión cloruro en disolución.

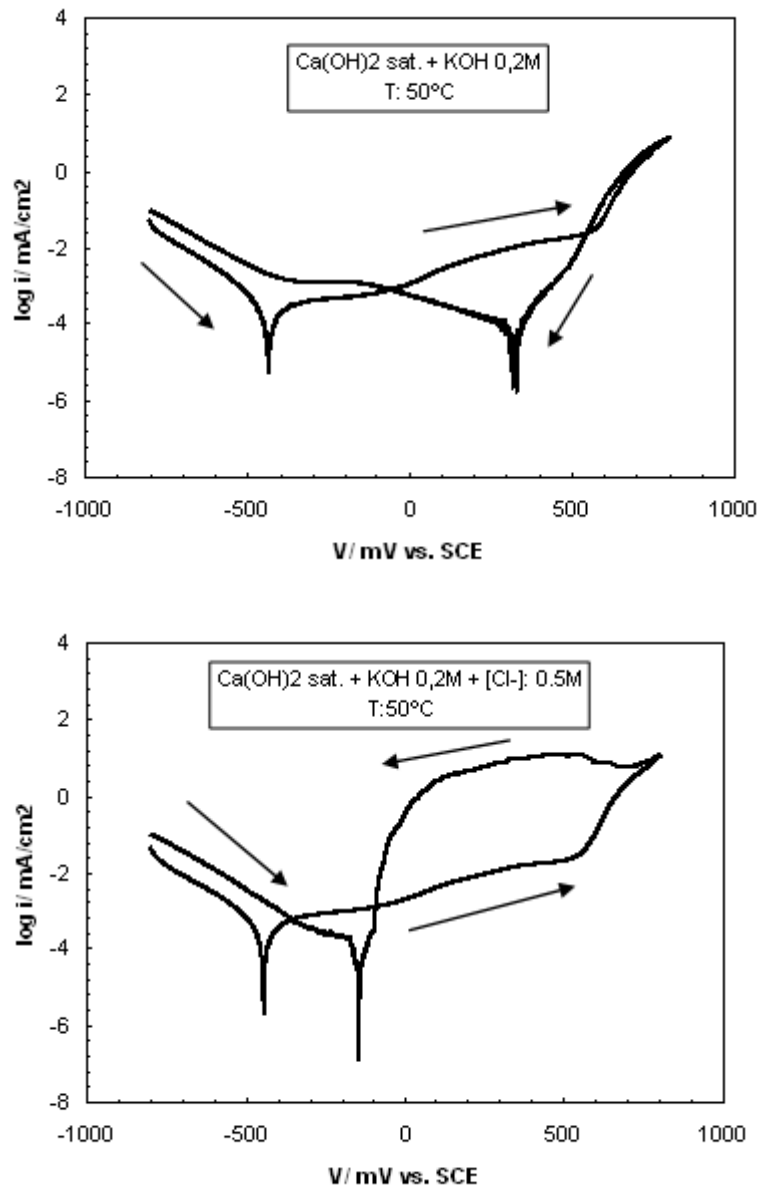


Figure IV.42. Cyclic voltammograms obtained for HSSS 1.4436 in pH 13.2 media with and without chlorides (T: 50°C).

Para poder comparar los valores de  $E_{\text{pic}}$ ,  $E_{\text{rep}}$  y el intervalo  $E_{\text{corr}}-E_{\text{rep}}$  se han determinado gráficamente los potenciales en el medio a 50°C ya que es donde se produce la corrosión por picadura. En la tabla IV.12 se muestran los valores obtenidos para esta temperatura de ensayo.

Tabla IV.12. Corrosion, Pitting and Repassivation potential values determined from CV at 50°C media.

[Cl] /M	Ecorr /mV	Epic / mV	Erep /mV	Ecor-Erep /mV
0	-440	---	---	---
0,5	-440	+560, >ox H <sub>2</sub> O	-92	+348
0,75	-358	+560> ox H <sub>2</sub> O	-260	+98
1,5	-336	+77.8, +150	-290	+46
2,5	-518	+442, +500	-490	+28

Los valores de potencial de corrosión deducidos de las curvas para el acero inoxidable presentan mucha dispersión, no siguiendo una tendencia clara con el aumento de concentración de iones cloruro al medio. En los casos en los que se ha detectado corrosión por picadura previos al proceso de oxidación del agua se observa que los potenciales a los cuales aparece (Epic) no presentan tampoco una tendencia clara.

En los casos en los que se detectó proceso de picadura en los tres medios se ha calculado también el incremento de carga electroquímica debido al proceso de corrosión. En el diagrama de barras de la figura IV.43 están representados estos valores en función de la concentración de cloruros en el medio.

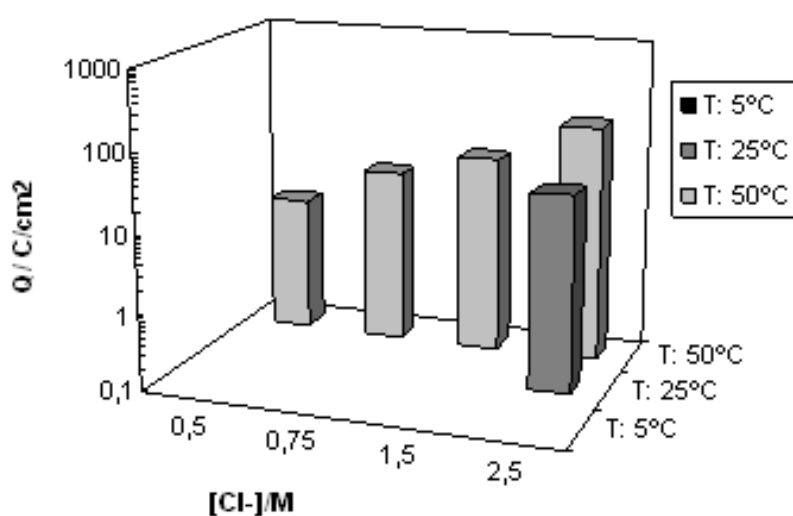


Figure IV.43. Electrochemical charge calculated during pitting corrosion process at several temperatures.

En la figura se observa claramente la influencia de la temperatura en el riesgo a sufrir procesos de picadura en acero inoxidable de alta resistencia. Esta susceptibilidad de sufrir procesos de picadura aumenta cinco veces al aumentar la temperatura de 25 a 50°C.

La influencia de la temperatura en los valores umbrales de inicio de la corrosión para el acero inoxidable no ha sido aún estudiada, no habiéndose encontrado en la bibliografía trabajos relacionados. Con el fin de poder comparar la influencia de la temperatura en el umbral de inicio de la corrosión se ha representado en la figura IV.44, los valores de carga (Q) calculada en los medios a T 25 y 50°C donde se encontraron procesos de corrosión ( $Cl^-/OH^- > 2$  [Bertolini L. 1996]).

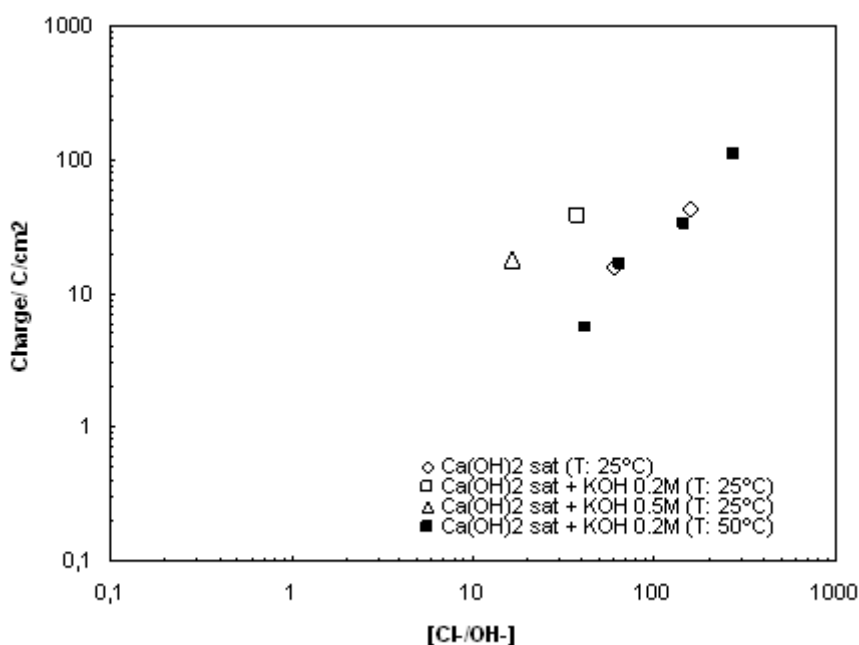


Figure IV.44. Charge generated during pitting corrosion process at several temperatures and  $Cl^-/OH^-$  threshold values.

Puede observarse en la gráfica como aunque la temperatura aumenta la susceptibilidad de sufrir procesos por picadura, el descenso del pH debido a la temperatura produce un aumento en los valores de  $Cl^-/OH^-$  no modificando el valor umbral de cloruros.

Teniendo en cuenta los valores de Epic  $Ca(OH)_2 + KOH 0,2M + [Cl^-]: 0,5M$  a  $T: 50^\circ C$  vemos como no se produce ruptura de la capa pasiva durante la voltametría de

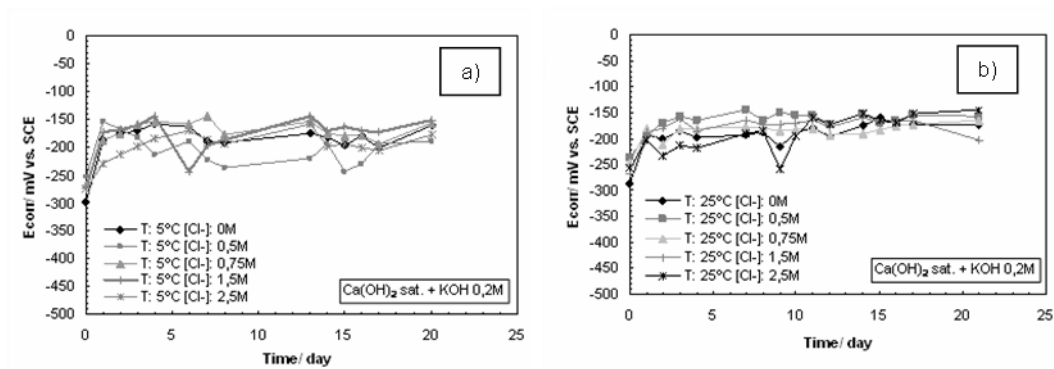
ahí que su valor de carga sea menor de  $10\text{C}/\text{cm}^2$ , volviéndose a conformar ese valor de carga para la detección de comienzo de la corrosión.

La eficiencia de valoración del parámetro  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  a diferentes temperaturas puede llevar a confusiones en su interpretación debido a la variación de pH que produce la temperatura en el medio de ensayo.

A la vista de los resultados expuestos se deduce que la temperatura, además de variar el pH del medio, influye directamente en la agresividad de los procesos de corrosión. De hecho, como puede observarse en los valores de carga electroquímica el pH no influye en los valores registrados, siendo la temperatura el parámetro que controla la intensidad de los procesos de corrosión.

#### Estudio mediante $E_{\text{corr}}$ / $i_{\text{corr}}$

En la figura IV.45a, IV.45b y IV.45c están representados la evolución del potencial de corrosión en función del tiempo de exposición del acero inoxidable de alta resistencia en contacto con un medio de composición  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat. + KOH 0,2M con distintas adiciones de ión cloruro. Con el fin de estudiar el efecto de la temperatura a lo largo del tiempo, se mantuvo esta a 5, 25 y  $50^\circ\text{C}$ .



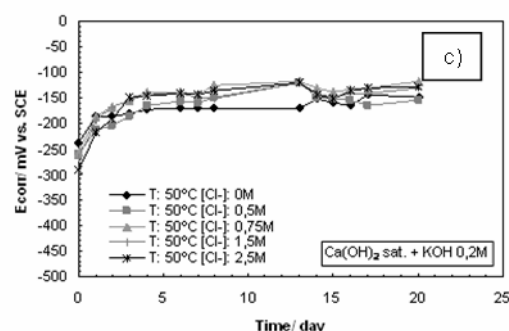
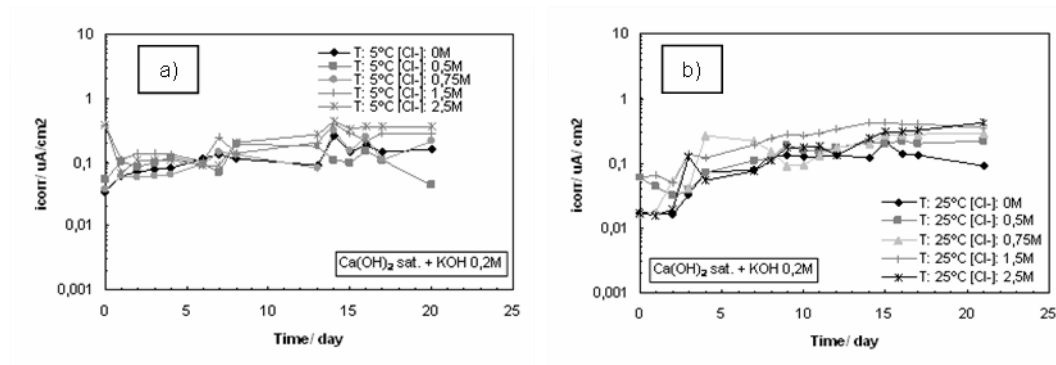


Figure IV.45. HSSS  $E_{corr}$  evolution in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat. +  $\text{KOH}$  0,2M +  $[\text{Cl}^-]$  at: a) 5°C, b) 25°C and c) 50°C.

Los valores registrados de potencial de corrosión en los tres medios muestran como los potenciales, independientemente de la temperatura, se sitúan en un rango de potenciales entre -150 y -250mV vs. SCE. En los medios de temperatura 5 y 25°C aparece fluctuación en los valores de potencial durante el ensayo. Sin embargo, el acero expuesto a 50°C la variación es poco significativa.

En la figura IV.46 está representada la evolución de la densidad de corriente calculada para el mismo medio en función de la temperatura. Las medidas de  $i_{corr}$  muestran un aumento gradual de los valores de densidad de corriente conforme aumenta la temperatura del medio de reacción.



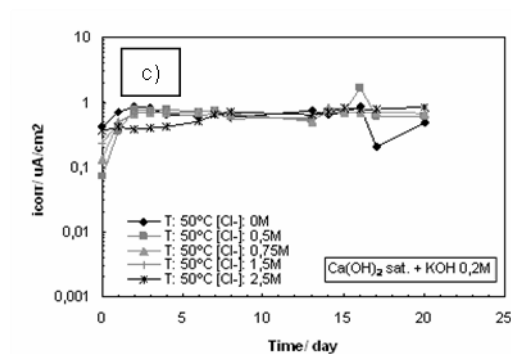


Figure IV.46. HSSS  $i_{corr}$  evolution in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat. +  $\text{KOH}$  0,2M +  $[\text{Cl}^-]$  at: a) 5°C, b) 25°C and c) 50°C.

Estudiando de forma individual los sistemas en función de la temperatura en los casos de exposición a 5 y 25°C la densidad de corriente aumenta con el aumento de la presencia de iones cloruro en la disolución.

Esta tendencia no se ve clara en el caso de mayor temperatura donde los valores recogidos son todos bastante uniformes con apenas variaciones por la adición de iones cloruro al medio. En el medio a mayor temperatura los valores calculados de  $i_{corr}$  aparecen en todos los casos en torno a  $0.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , tanto para el medio sin cloruros como con ellos. Este aumento de la densidad de corriente es debido al aumento de la temperatura en el medio, al no presentar una variación significativa entre los medios con y sin cloruros, indica que el acero no está sufriendo fenómenos de picadura, sino que las altas densidades de corrientes pueden ser debidas a procesos de corrosión de tipo general y a que la capa pasiva que se forma a esta temperatura es menos protectora.

En la figura IV.47 se han representado los valores medios de densidad de corriente registrados durante los ensayos en los medios de exposición a distintas temperaturas y distintas concentraciones de ión cloruro añadidas.

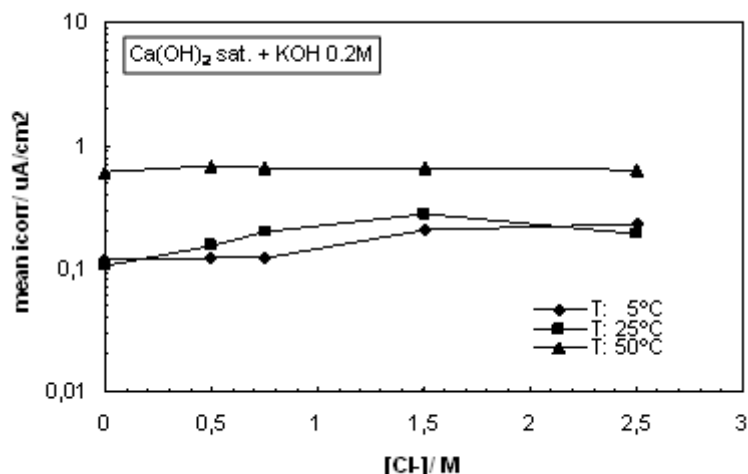


Figure IV.47. Mean current density calculated in  $\text{Ca(OH)}_2$  sat. + KOH 0.2M polluted media, at several temperatures.

En la evolución de la densidad de corriente media representada en la figura IV.44, puede observarse como en los medios a menor temperatura (5° y 25°C) sin adición de cloruros la densidad de corriente media es menor que la registrada a mayores temperaturas (50°C). Este hecho puede ser debido a dos factores: por la variación de los valores de pH provocados por el aumento de la temperatura o bien, que la temperatura provoque cambios en la capa pasiva del metal, haciéndola menos protectora.

Como se ha discutido en el apartado de estudio sobre los cambios de las disoluciones de ensayo con la temperatura, el pH disminuye al aumentar la temperatura debido a la menor disociación de los hidróxidos en disolución, provocando una bajada de casi 1u.d.pH en la disolución. Para evaluar si este descenso del pH es el que provoca el aumento de densidad de corriente, se han comparado los valores medios de densidad de corriente de la disolución a 50°C con los valores de densidad de corriente media para el mismo acero en unos medios de pH 12,5, 13,2 y 13,5, además se han utilizado valores de ensayos realizados con el mismo acero inoxidable de alta resistencia a pH 8,5 [Recio F.J. 2005], con el fin de poder comparar los valores en un rango de pH mayor. Los resultados se exponen en la tabla IV.13.



Table IV.13. Mean icorr values in different alkaline media.

	pH	Temperatura	icorr media/ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
HNaCO <sub>3</sub> 0,05M	8,5	25	0,06
Ca(OH) <sub>2</sub> sat + KOH 0,2M	<b>12,2</b>	<b>50</b>	<b>0,73</b>
Ca(OH) <sub>2</sub> sat.	12,6	25	0,13
Ca(OH) <sub>2</sub> sat + KOH 0,2M	13,2	25	0,10
Ca(OH) <sub>2</sub> sat + KOH 0,5M	13,5	25	0,25

A la vista de los resultados de densidad de corriente medida en los distintos medios queda claro que el descenso del pH no es el factor responsable de que aumente la densidad de corriente del sistema, ya que en un intervalo de pH desde 8,5 hasta 13,5 a 25°C el acero inoxidable presenta unos valores en torno a  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Por tanto es el aumento de la temperatura lo que induce que la capa pasiva sea más porosa y presente mayor transferencia electrónica que a temperaturas inferiores.

En la figura IV.48 se representa la densidad de carga (Q) durante el ensayo y el incremento de densidad de carga ( $\Delta Q$ ) respecto al medio sin agresivos que produce la adición de iones cloruros para cada caso de estudio a diferentes temperaturas. En el gráfico que expone la carga total del sistema (IV.48a) se observa como el medio a 50°C presenta unos altos valores de densidad de carga en torno a  $1\mu\text{C}/\text{cm}^2$  para todos los casos, mientras que en los casos de exposición al medio a temperaturas más bajas los valores de carga registrados en los ensayos están en un rango entre 0,1 y  $0,4\mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

Evaluando el incremento de densidad de carga provocada por la adición de iones cloruro al medio de reacción puede observarse en la figura IV.48b como este incremento está en un rango entre 0,01 y  $0,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  en el medio a distintas temperaturas, es decir el incremento que provoca el ión cloruro en la densidad de carga es demasiado bajo para que se haya producido fenómenos de corrosión por picadura durante el tiempo de exposición.

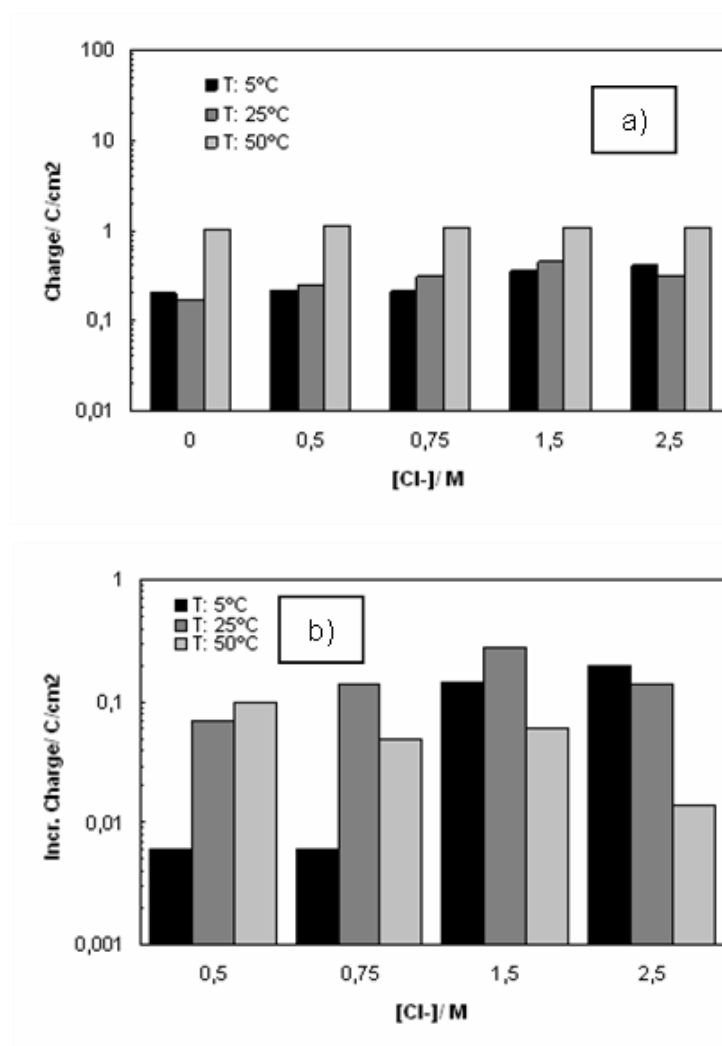


Figure IV.48. a) Charge determined at different temperatures, and b) charge increment due to chloride ion at different temperatures.

Los parámetros recogidos en este estudio implican que, un incremento de la temperatura induce a la formación de una capa pasiva más conductora provocando unas altas densidades de corriente en los medios sin clorurar, pero este aumento de temperatura no induce a un mayor riesgo de sufrir fenómenos de corrosión por parte del acero inoxidable.

Para poder comparar los resultados obtenidos mediante las medidas de  $i_{corr}$  se ha representado en la figura IV.49 la densidad de corriente media registrada en el acero inoxidable a las tres temperaturas de ensayo frente al parámetro  $Cl^-/OH^-$ .

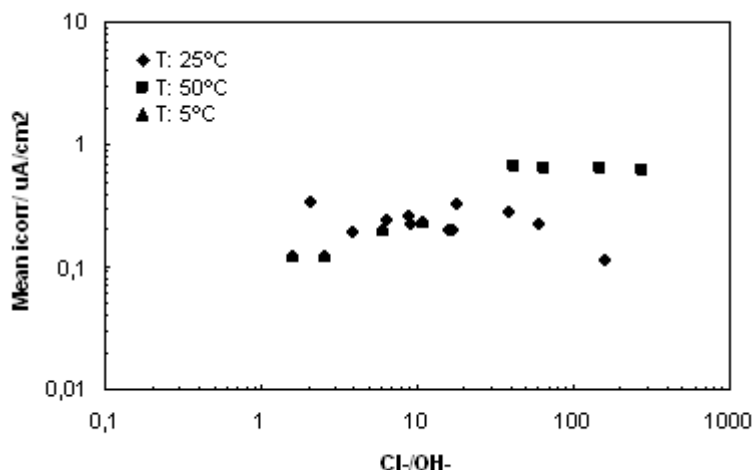


Figure IV.49. Charge determined from icorr tests at three temperatures media.

Como puede observarse en la figura IV.49 la temperatura provoca un aumento en los valores de densidad de corriente media a partir de un valor de la relación de  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  de 50, que en los medios ensayados a 25°C no se detectaba. Aún teniendo en cuenta esta reducción en la capacidad protectora del acero, los valores a 50°C aún son mucho menores que los registrados para el acero convencional a 25°C, indicando que aún en casos extremos de temperatura (50°C) el acero inoxidable resiste el ataque del ión cloruro hasta altas concentraciones de éste en el medio.

#### IV.1.2.6. Influencia del nivel de carga en los procesos de corrosión por picadura en el acero inoxidable de alta resistencia 1.4436 (316L).

Con el fin de ver la influencia del estado tensional del acero inoxidable de alta resistencia en los procesos de picadura debido a la acción del ión cloruro, se ha realizado un estudio voltamperométrico en los tres medios alcalinos sometiendo al acero a una carga del 80% de su carga máxima. En la figura IV.50 se han representado comparativamente las curvas registradas de los aceros inoxidables bajo carga y sin ella en los medios de exposición de composición  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat. con las distintas concentraciones de ión cloruro.

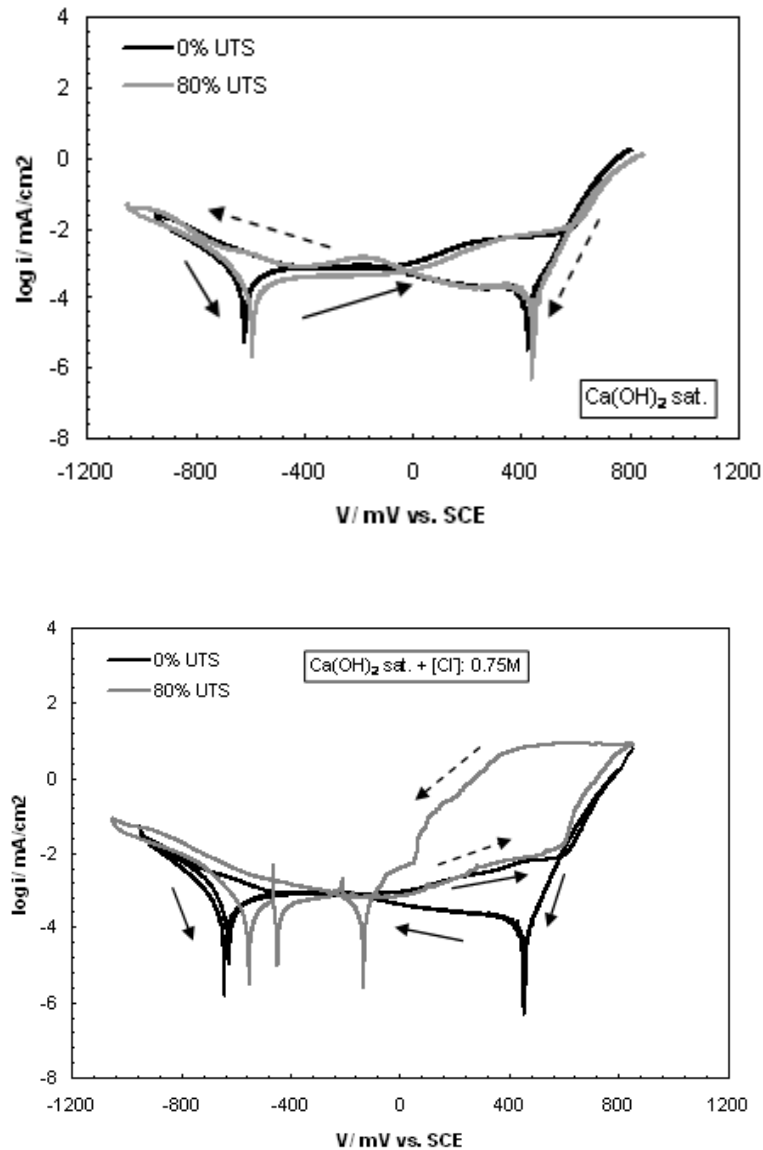


Figure IV.50. Voltammograms with and without external load in pH 12.5 with and without chlorides.

En las gráficas representadas en la figura IV.50 puede deducirse como la aplicación de una carga externa aumenta el riesgo de sufrir corrosión por picadura en el acero inoxidable. Se puede observar como en el caso en el que el acero está sometido a carga se detecta proceso de corrosión por picadura a partir de una adición de 0,75M de ión cloruro, concentración inferior a la que soporta el acero sin carga (1,5M).

De la misma forma se ha comparado el efecto de la carga en los medios de composición  $\text{Ca(OH)}_2$  sat. + KOH 0,2 y  $\text{Ca(OH)}_2$  sat. + KOH 0,5M contaminados con distintas adiciones de ión cloruro, las curvas registradas para ambos medios se muestran en las figuras IV.48 y IV.49.

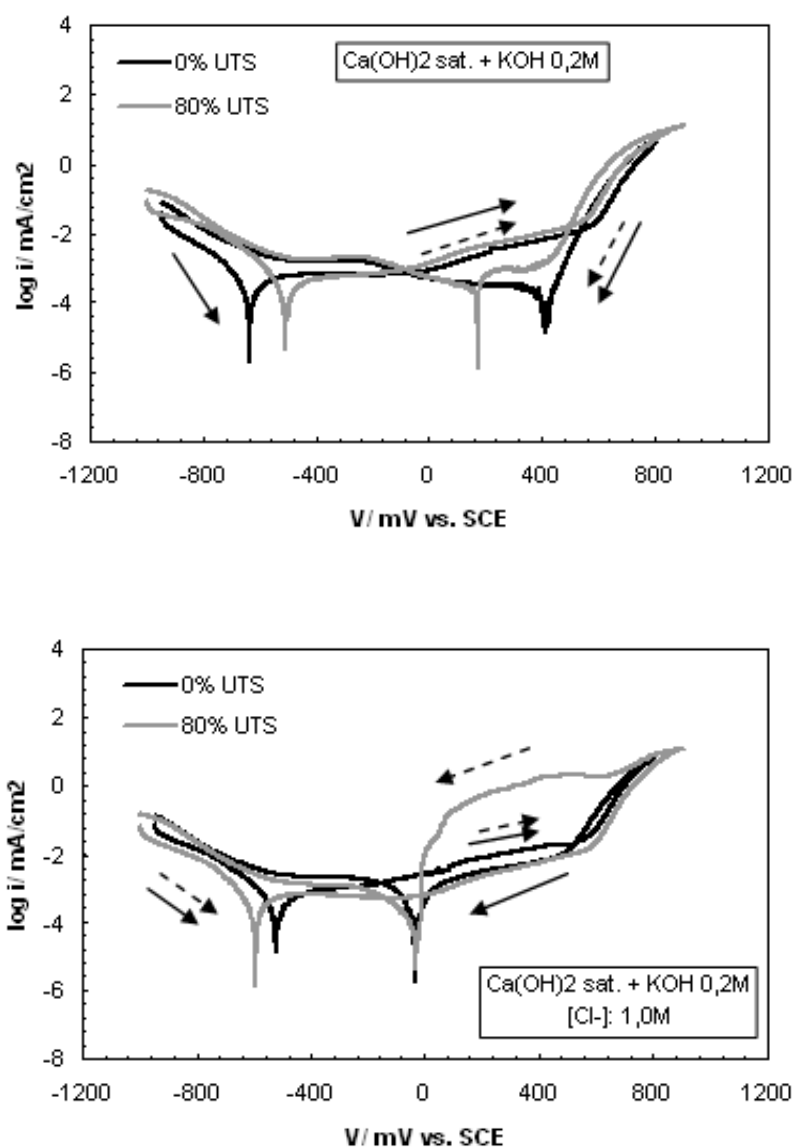


Figure IV.51. Voltagrams with and without external load in pH 13.2 with and without chlorides.

Las curvas registradas para el medio de pH 13,2 con distintas adiciones de ión cloruro muestran también un aumento en la susceptibilidad del acero a ser atacado por

el ión cloruro. Detectándose procesos de corrosión por picadura a una concentración de 1,0M y no apareciendo en el caso sin tensión hasta 2,5M.

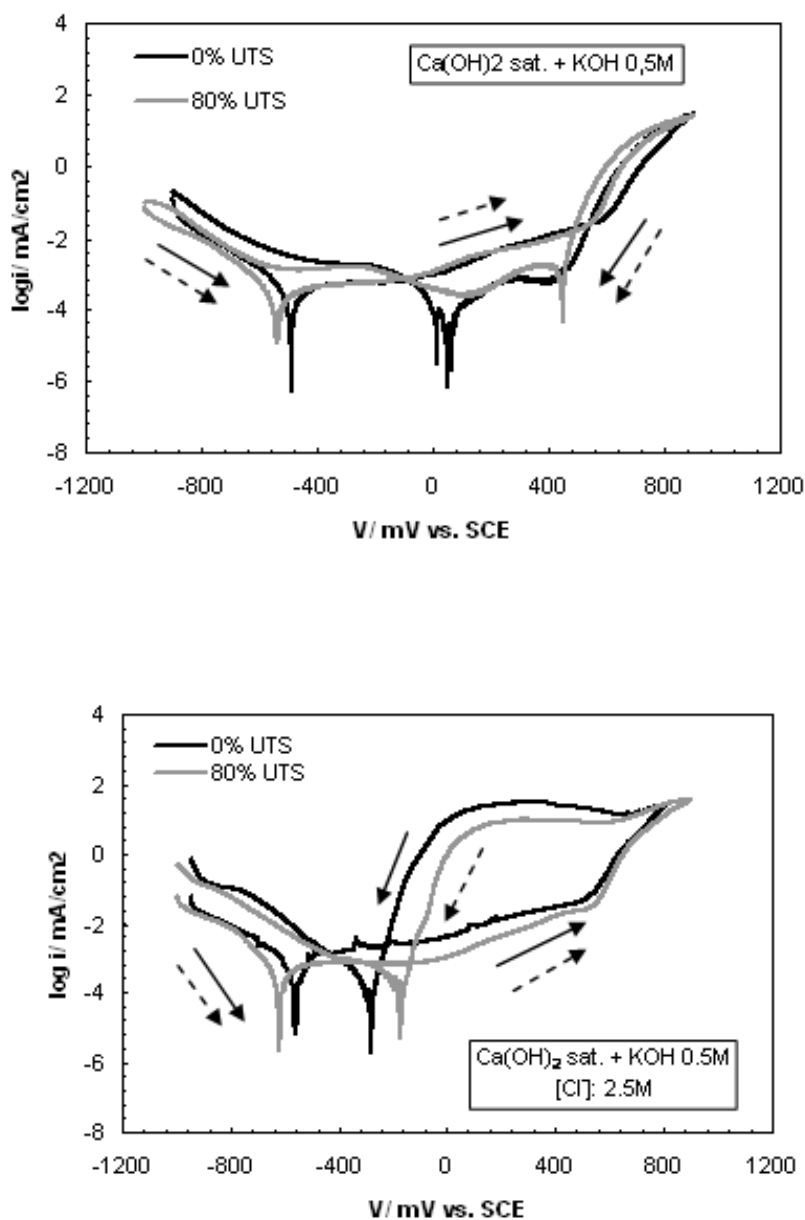
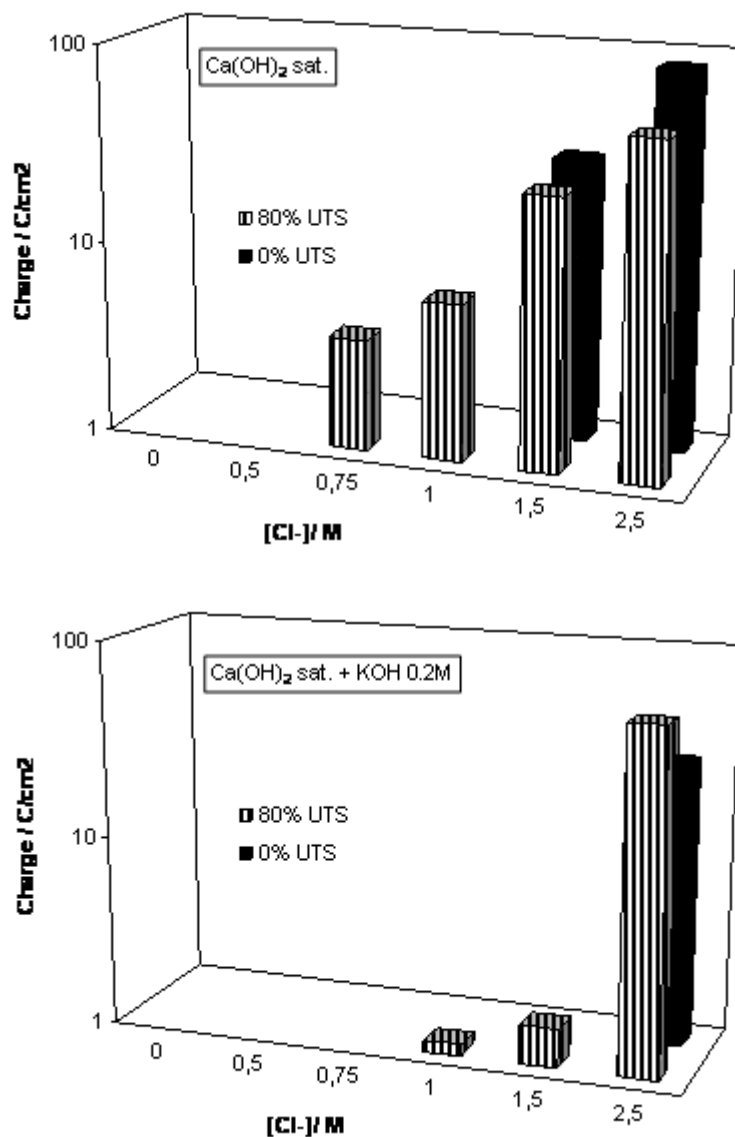


Figure IV.51. Voltagrams with and without external load in pH 13.5 with and without chlorides.

El acero bajo carga y expuesto al medio de mayor alcalinidad (fig. IV.52) no se registra una disminución en la resistencia frente a la corrosión por picadura debido a la acción de la carga mecánica como se veía en los medios de menor alcalinidad. En este

medio el acero bajo carga y sin carga presentan la misma susceptibilidad a los procesos de picadura.

Como comparación se ha representado en un diagrama de barras la carga electroquímica del proceso de picadura con y sin tensión. Los resultados están representados en la figura IV.53.



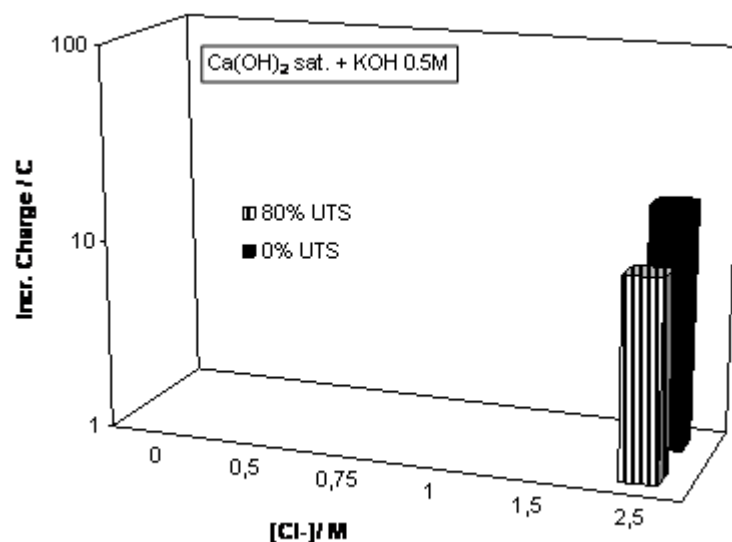


Figure IV.53. Charge registered in test with and without chlorides in the three pH media.

En los diagramas de barras de la figura IV.50 se observa como la tensión reduce significativamente la resistencia a la corrosión debida al ión cloruro en el medio de pH 12,5. Sin embargo, en los ensayos llevados a cabo en los medios con una adición de KOH 0,2M este efecto se produce pero se registran unos incrementos de carga electroquímica debido a la acción del ión cloruro muy pequeñas. En el caso del acero tensado expuesto al medio de mayor pH no aparece disminución en la resistencia a la corrosión por picadura.

Con el fin de estudiar si el efecto de la carga provoca una disminución en el valor umbral de  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  se ha representado en la figura IV.54, en función de la carga generada durante el proceso de picadura.



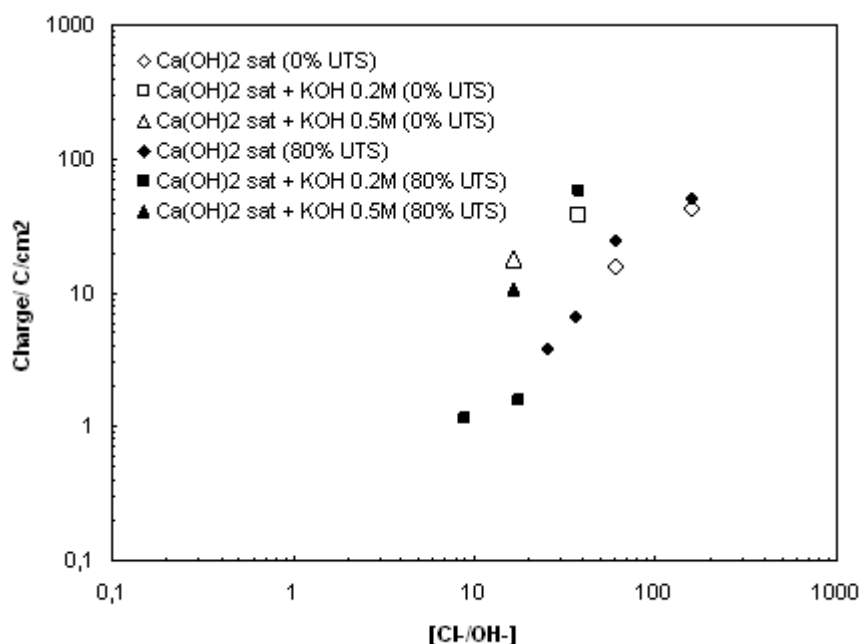


Figure IV.54. Charge generaed during pitting corrosion process at two tensional levels relationated  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  threshold value.

En la figura IV.54 puede observarse como el incremento de la susceptibilidad a la picadura en estados tensionados no varía el valor umbral de inicio de la corrosión ya que la carga que se ha generado durante el proceso de picadura es menor del valor límite de  $10\text{C}/\text{cm}^2$  que se ha encontrado para el inicio de la corrosión. Efectivamente en ningún caso en el que se ha detectado una densidad de carga menor del valor límite se ha detectado potencial de picadura durante el barrido anódico.

Por tanto aunque el sometimiento a carga disminuye la resistencia frente a la corrosión, esta disminución en sus propiedades no es tan grande como para modificar el valor umbral de  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  encontrado para los casos en los que el acero no estaba sometido a tensión.

El estado tensional del acero influye en la susceptibilidad a la picadura, aunque está influencia es más pronunciada en los casos de exposición a los medios de menor pH. Estos resultados continúan confirmando la tendencia general del efecto del pH en los procesos de corrosión por picadura. El efecto de la carga puede ser debido a que la tensión aplicada consigue romper la capa pasiva, al ser el medio de pH 12,5 el que menor resistencia opone a la corrosión por picadura, es el medio donde la tensión

presenta mayor efecto. El aumento de susceptibilidad a la corrosión debido a la carga, se he comprobado también recientemente en los aceros convencionales [Diaz B. 2009], aunque en ese caso no se cuantificó el efecto.

### IV.1.3. Acero Galvanizado de pretensado.

#### IV.1.3.1. Caracterización del material. Origen, microestructura y composición química.

Para la realización de este estudio se han utilizado tres tipos de acero galvanizado de pretensado cuya diferencia principal es el espesor de recubrimiento galvanizado. El acero base en los tres casos es un acero eutectoide de alta resistencia con similar composición química que el acero convencional estudiado en el apartado anterior (IV.1.1).

##### *Microestructura.*

De igual forma que con los aceros anteriores, se tomaron muestras transversales y longitudinales del acero galvanizado que se embutieron en resina y posteriormente se pulieron. Una vez preparadas las muestras se les realizó un ataque mediante inmersión en Nital con el fin de revelar la estructura de la capa galvanizada. Las muestras reveladas fueron observadas utilizando un microscopio metalográfico y mediante espectroscopia electrónica de barrido. La cantidad porcentual de Fe/Zn presente en cada subcapa aleada se llevó a cabo mediante EDAX. En la figura IV.55 se muestran las micrografías realizadas mediante microscopio metalográfico y mediante SEM de la capa galvanizada de los tres materiales galvanizados.

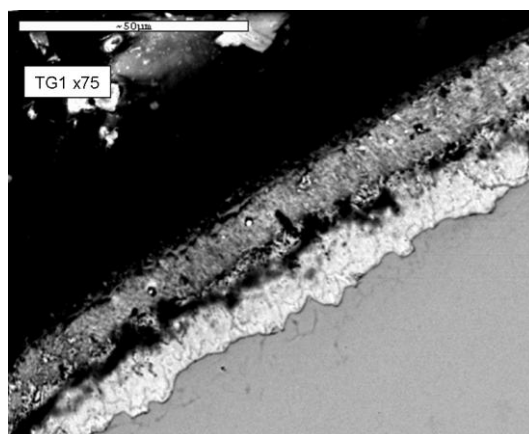
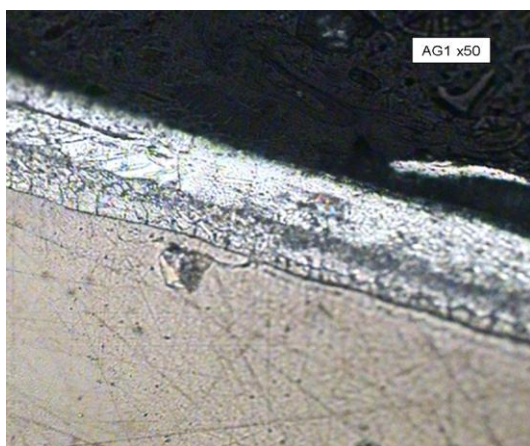




Figure IV.55. Microstructure of galvanized coating in galvanized working materials.

La composición química de las subcapas aleadas encontradas en el recubrimiento galvanizado para el caso del alambre AG1 se presentan en la tabla IV.14. La proporción Fe/Zn encontrada en las diferentes subcapas del galvanizado se ha comparado con datos bibliográficos [Yeomans S.R., 2004] con el fin de poder diferenciarlas.

Tabla IV.14. Chemical composition of sublayers found in galvanized coating.

AG1	Zn/ %	Fe/ %
Capa exterior Eta ( $\eta$ )	99,4	0,5
Capa intermedia Zeta-Delta ( $\zeta/\delta$ )	93,3	6,6
Capa interior Gamma ( $\gamma$ )	80,6	19,6

Efectivamente las subcapas se corresponden con las típicas encontradas en los aceros galvanizados en caliente. Estas subcapas son [Yeomans S.R. 2004]:

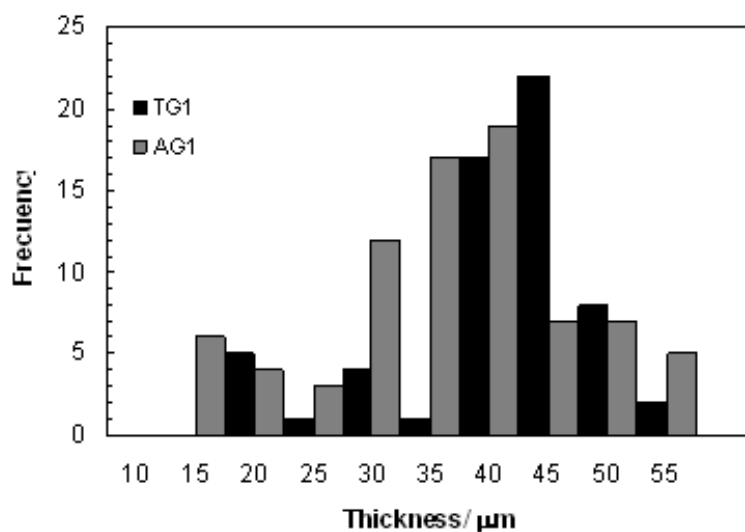
Capa externa ( $\eta$ ). Esta capa es la que mayor espesor presenta, está compuesta casi en su totalidad por Zn puro. Se caracteriza por tener una estructura cristalina hexagonal, típica del sistema de cristalización del Zn.

Capa intermedia ( $\zeta/\delta$ ). Aparece una capa intermedia de composición mixta Fe/Zn en un rango de (5,7/11). Esta subcapa presenta una disposición columnar perpendicular al eje longitudinal del acero base. Dentro de esta capa intermedia aparecen dos subfases no bien diferenciadas en este tipo de acero galvanizado.

Por un lado está la fase Zeta ( $\zeta$ ) de estructura monoclinica y menor proporción en hierro (5,7-6,3) y por otro lado la fase delta ( $\delta$ ), que cristaliza en sistema hexagonal y tiene contenido en hierro (6,3-11).

Capa interna ( $\gamma$ ). Esta capa se sitúa en contacto directo con el acero base. Es la que presenta mayor proporción en hierro en su composición, con unos valores entre el 20-27%. Cristaliza en el sistema cúbico y al igual que la capa intermedia presenta comportamiento frágil.

Con el fin de determinar el espesor de la capa galvanizada se tomaron medidas en diferentes zonas de los materiales galvanizados. Los resultados se han recogido en los histogramas de la figura IV.56. Se han encontrado rangos de valores similares de espesor de capa galvanizada para los materiales AG1 y TG1 de  $35 \pm 8 \mu\text{m}$ , sin embargo el material TG2 presentó un espesor de capa mayor, en torno a los  $145 \pm 6 \mu\text{m}$ .



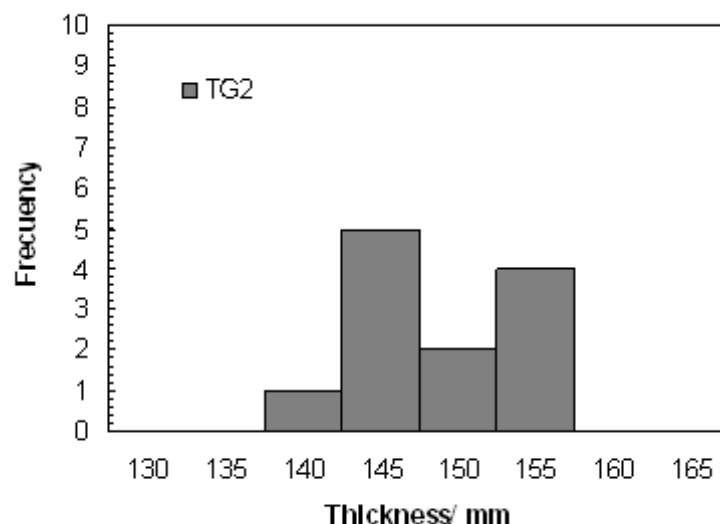


Figure IV.56. Histograms developed with thickness measures of galvanized coatings.

También se ha medido el espesor de las subcapas del recubrimiento que se incluyen en la tabla IV.15. Puede observarse como los tres aceros galvanizados presentan similares espesores de las subcapas intermetálicas, siendo la diferencia debida al mayor espesor de la capa externa de Zn puro ( $\eta$ ), cuyo espesor es de  $14\mu\text{m}$  en AG1 y TG1 y en TG2 alrededor de  $120\mu\text{m}$ .

Table IV.15. Thickness of galvanized sublayers.

Material	Intermetálicas/ $\mu\text{m}$	Exterior/ $\mu\text{m}$	Total/ $\mu\text{m}$
Alambre (AG1)	$19\pm 5$	$15\pm 6$	$35\pm 8$
Tendón (TG1)	$18\pm 4$	$21\pm 6$	$35\pm 8$
Tendón (TG2)	$25\pm 3$	$120\pm 8$	$145\pm 6$

#### IV.1.3.2. Influencia del trefilado en las propiedades mecánicas.

Las propiedades mecánicas de los aceros galvanizados se determinaron de la misma forma que para el acero negro y el acero inoxidable. Los resultados obtenidos se recogen en la tabla IV.16. A la vista de los resultados los tres materiales galvanizados

presentan los requerimientos mecánicos necesarios para su uso como materiales de pretensado según la EHE-08.

Table IV.16. Mechanical properties of High Strength Galvanized Steels.

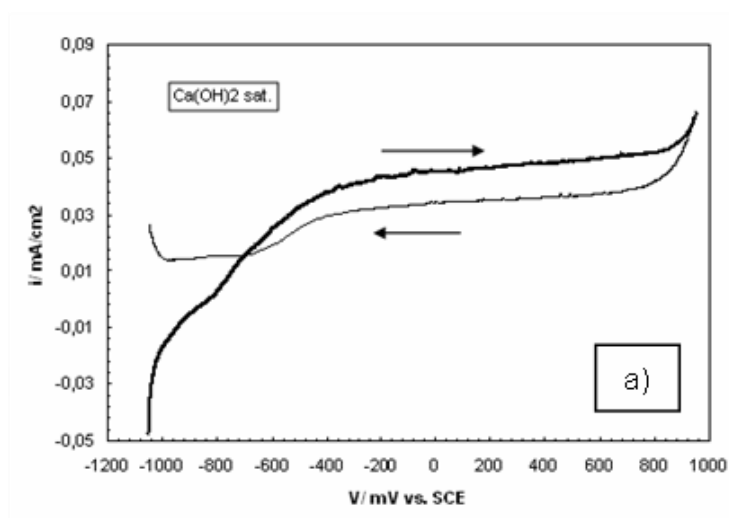
Material	$\sigma_{\max}$ / MPa	$\sigma_{0,2}$ / MPa	$\varepsilon$ / %
Wire (AG1)	1954	1792	4,2
Tendon (TG1)	1860	1653	3,5
Tendon (TG2)	1886	1660	4

#### IV.1.3.3. Influencia del pH en la pasivación del acero galvanizado de pretensado.

Los estudios electroquímicos que se presentan a continuación han sido realizados con el alambre galvanizado de alta resistencia AG1 y en los casos de estudio de la influencia de sometimiento a carga mecánica externa también se utilizaron los tendones completos y los alambres individuales de TG1 y TG2.

##### Estudio mediante voltametría cíclica.

Los ensayos de voltametría cíclica realizados sobre el acero galvanizado en los tres medios alcalinos de ensayo se presentan en la figura IV.57.



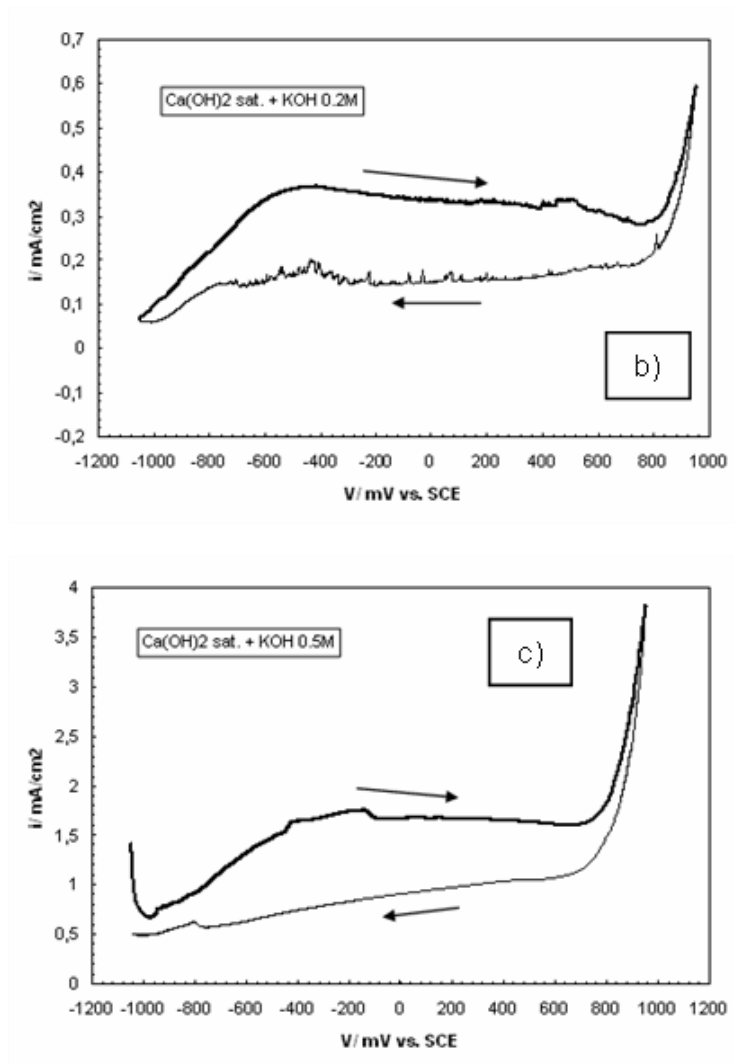


Figure IV.57. Cyclic voltammograms obtained for high strength galvanized steel in a) pH 12.5, b) pH 13.2. and c) pH 13.5.

Aunque entre los tres medios de ensayo hay más de un orden de magnitud de diferencia en los valores de corriente, en todos ellos se aprecian dos procesos comunes. Éstos aparecen marcados en la curva por dos pendientes diferentes:

- 1.- Proceso 1: Se atribuye a la oxidación de la capa externa de Zn, representada en la curva como pendiente positiva durante el intervalo de potenciales entre -800 y -400mV vs. SCE.
- 2.- Proceso 2: Etapa de formación de la capa pasiva que provoca una estabilización de los valores de densidad de corriente. La magnitud de estos valores depende directamente del pH del medio. El acero expuesto a un pH 12,5



muestra unos valores en esta zona de pasivación de  $0,05\text{mA/cm}^2$ , sin embargo, al aumentar el pH del medio la corriente aumenta, de uno a dos órdenes de magnitud, de  $0,35$  y  $1,7\text{mA/cm}^2$  para los casos de pH 13,2 y 13,5 respectivamente. Estas corrientes son muy elevadas comparadas con los aceros inoxidable y convencionales estudiados previamente.

Este aumento de valores de densidad de corriente en la etapa de pasivación se relaciona con la concentración de iones calcio en el medio, ya que éstos son los responsables de la formación de la capa de hidroxizincato, de la que se considera que protege al acero galvanizado en medio alcalino [Liebau F. 1972]. Estudios previos han demostrado que la cantidad de calcio en una disolución disminuye conforme aumenta el pH del medio, esta disminución viene representada por la curva de Frattini figura IV.58 [Frattini, N. 1949]. Por tanto, en medios donde la concentración de iones calcio es menor se producirá mayor disolución de la capa galvanizada.

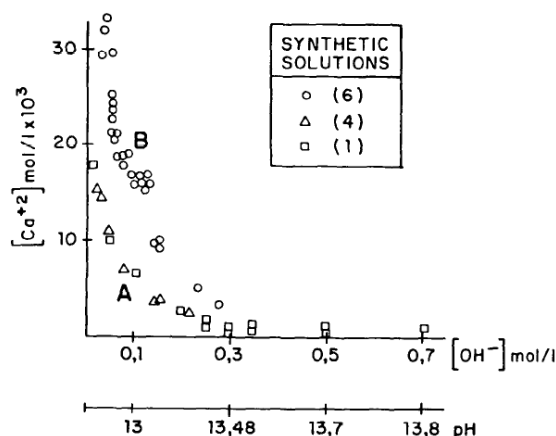


Figure IV.58. Frattini's curve modified by Moragues [Moragues A., 1987]

Una forma de poder comprender mejor la influencia del pH en el comportamiento del acero galvanizado se logra al estimar la pérdida de recubrimiento galvanizado durante la voltametría cíclica. Mediante la Ley de Faraday se han convertido los valores de densidad de corriente en pérdida de masa de Zn y posteriormente en pérdida de sección de recubrimiento galvanizado. En la figura IV.59 se han representado los resultados.

La gráfica muestra el diferente grado de protección de la capa formada en cada medio. Así cuanto menor es la pérdida de capa galvanizada mayor ha sido la capacidad protectora de la película formada de HZCa.

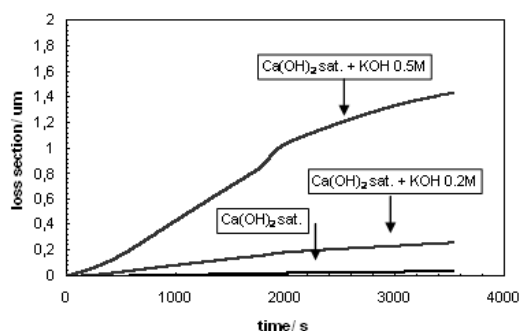


Figure IV.59. Loss section of galvanized coating during cyclovoltammetry in the three alkaline media.

Se ha calculado también la velocidad de disolución de la capa galvanizada en los tres medios para poder cuantificar esta diferencia, repitiendo tres veces las voltametrías en cada medio. Los valores medios se exponen en la tabla IV.17.

Table IV.17. Coating dissolution rate in the three alkaline media.

	Disolution Rate/ $\mu\text{m/s}$ ( $\times 10^{-4}$ )
Ca(OH) <sub>2</sub> sat.	0.3 $\pm$ 0.3
Ca(OH) <sub>2</sub> sat. +KOH 0.2M	1.5 $\pm$ 0.7
Ca(OH) <sub>2</sub> sat. + KOH 0.5M	4 $\pm$ 1

En la tabla IV.17 se muestra, como era de esperar, que la velocidad de disolución de la capa de Zn del recubrimiento galvanizado aumenta conforme aumenta el pH del medio y disminuye la cantidad de iones calcio en el mismo. En la figura IV.60. se muestran fotografías de las superficies después de haber realizado la voltametría cíclica en los tres medios alcalinos. El acero expuesto en el medio de pH 12,5 presenta una capa de cristales de pequeño tamaño blanquecina y homogénea que recubre toda la superficie del acero (fig IV.60a y IV.60b), lo que podría justificar los menores valores de densidad de corriente indicando que se ha alcanzado la pasivación. La zona de exposición en el medio de pH 13,2 presenta un aspecto más oscuro, debido a la oxidación de Zn durante el barrido (fig IV.60c), aunque se observan pequeños

cristales que pueden ser atribuidos a HZCa (fig IV.60d), estos no forman un recubrimiento homogéneo como en el caso de pH 12,5, creciendo en dirección perpendicular a la superficie. En el caso de pH 13,5 la superficie después de la voltametría presenta un color oscuro por los productos de oxidación del Zn que no parecen ser protectores debido a las altas corrientes registradas en este medio. En este caso los cristales de hidroxizincato aparecen muy aislados dejando la mayor parte de la superficie descubierta. El mayor o menor recubrimiento de la superficie por la capa de hidroxizincato condiciona la corriente registrada, ya que a menos superficie recubierta habrá más superficie de Zn expuesta al medio disolviéndose.

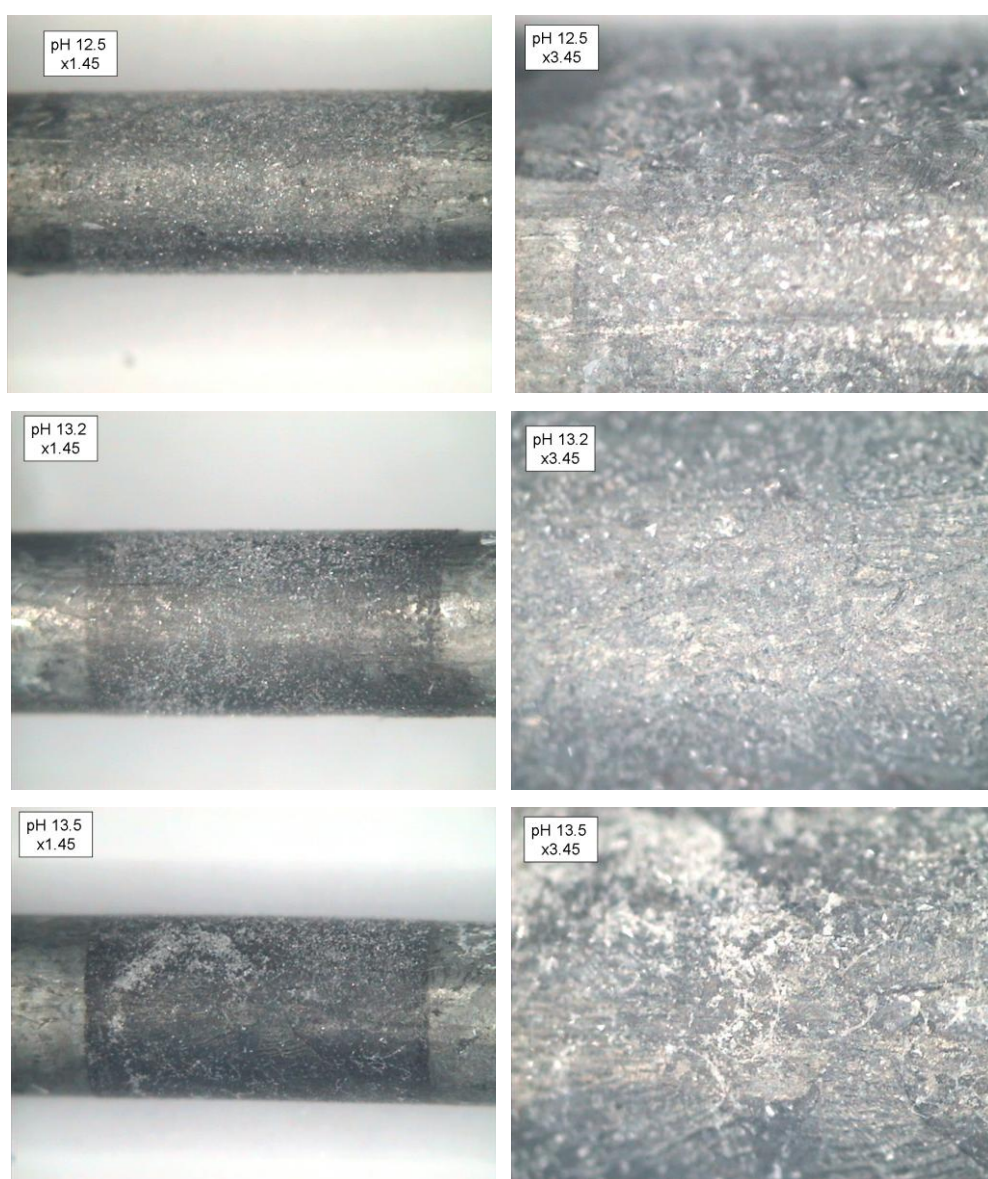


Figure IV.60. Surface photographs of galvanized coating after cyclic voltammetry in alkaline media (x3).

Resultados similares se han encontrado en trabajos previos, en los que se realizaron voltametrías cíclicas sobre acero galvanizado en medios alcalinos. Videm [Videm K.2006] detectó igualmente un aumento de corriente a medida que aumenta el pH del medio, este aumento lo atribuyó a un fenómeno anómalo de pasivación durante el barrido anódico ya que la densidad de carga en la zona pasiva es mayor que en la zona activa.

#### *Evolución de la pasivación con el tiempo.*

Con el fin de estudiar la influencia del tiempo de exposición a los diferentes medios alcalinos estudiados en la formación de la capa pasiva, en la figura IV.61 se han representado las CV del acero galvanizado expuesto en los tres medios alcalinos en el momento de puesta en contacto con la disolución alcalina y a los 35 días de exposición.

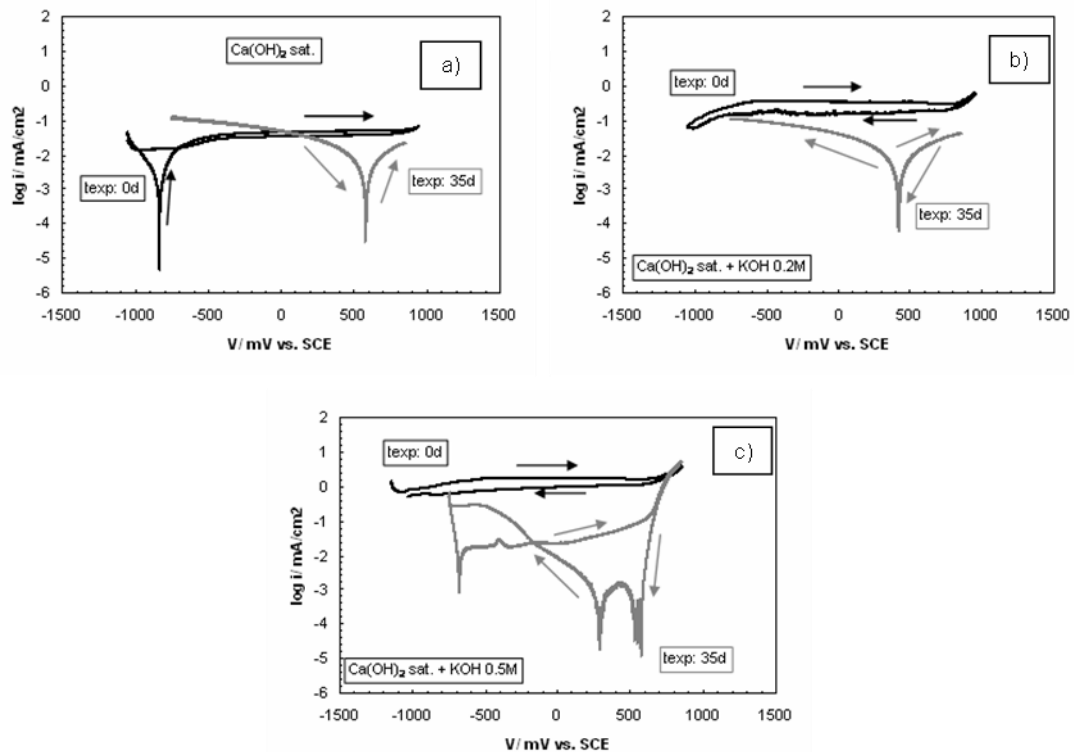


Figure IV.61. Cyclic voltammograms obtained for high strength galvanized steel in alkaline media developed at t:0 and t:35days. a) pH 12.5, b) pH 13.2. and c) 13.5.

Puede observarse como en el acero durante 35 días en los medios de pH 12,5 y 13,2, la capa pasiva que se genera tiene mayor capacidad protectora que según las curvas registradas inmediatamente después de sumergirlas en la disolución.

En el medio de pH 12,5 se detecta un ennoblecimiento en el potencial de corrosión, pasando de los -800mV (cuando se realizó la curva en el momento de entrar en contacto con el medio alcalino), a +600mV una vez pasados 35 días de exposición, indicando una mejora sustancial en la capacidad protectora de la capa de hidroxizincato con el tiempo.

En el caso de pH 13,2, pasa de no identificarse el potencial de corrosión (inicialmente a  $t=0$ ), debido a los potenciales tan negativos que presenta, a presentarlo en +400mV a los 35 días. En este medio el acero pasa de estar en un estado de disolución de la capa externa de Zn, a llegar a pasivarse totalmente durante el tiempo de inmersión, presentando un potencial de corrosión más anódico.

Sin embargo, el acero galvanizado expuesto al medio más alcalino (pH 13,5) no presenta el mismo comportamiento que en los medios anteriores. En este caso la voltametría realizada a los 35 días de inmersión revela la ausencia de capa pasiva de hidroxizincato y de recubrimiento externo de Zn en el acero. La disolución de Zn en el acero se ha detectado por la aparición del pico de oxidación típico del acero convencional en el voltagrama (en torno a -500mV). El potencial de corrosión se encuentra a -670mV, pasado este valor, aparece un pico de oxidación del acero base a -400mV seguido de una meseta de pasivación de baja densidad de corriente residual ( $0,014 \pm 0,001 \text{ mA/cm}^2$ ).

Se han calculado las cinéticas de disolución en las zonas anódicas de las curvas registradas después de 35 días de exposición a los diferentes medios alcalinos, mediante la ley de Faraday, con el fin de poder comparar la pasivación de los aceros con el tiempo. En la tabla IV.18 se aprecia la mejora de las propiedades protectoras de la capa pasiva con el tiempo en el caso de los medios de exposición de pH 12,5 y 13,2. Mientras que en el medio de pH 13,5 el descenso en la velocidad de disolución es debido a la desaparición del recubrimiento galvanizado y la exposición del acero base al medio alcalino que permite la pasivación del metal.

Table IV.18. Dissolution rate values at differnt exposition times.

Dissolution Rate um/s ( $\times 10^{-4}$ )	Ca(OH) <sub>2</sub> sat. pH 12,5	Ca(OH) <sub>2</sub> sat. +KOH 0.2M pH 13,2	Ca(OH) <sub>2</sub> sat. +KOH 0.5M pH 13,5
texp: initial	0.3	1.5	4
texp: 35days	0.06	0.06	0.7

#### Estudio mediante Ecorr/ icorr.

La evolución del potencial de corrosión del acero galvanizado en los distintos medios alcalinos estudiados se muestra en la figura IV.62.

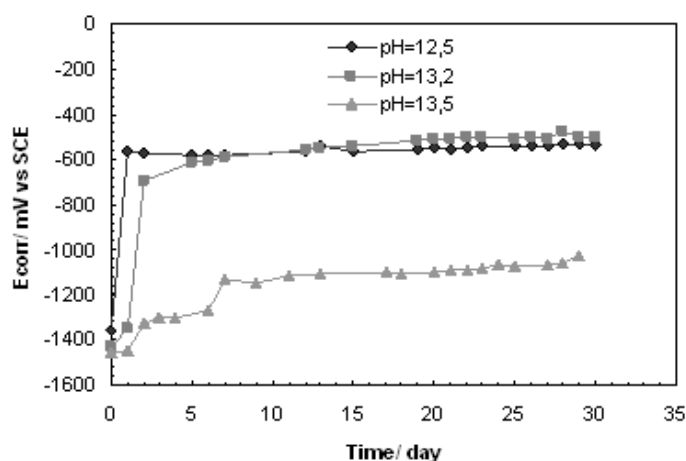


Figure IV.62. Ecorr evolution of high strength galvanized steel in alkaline media.

Los valores iniciales registrados en los tres medios alcalinos están situados por debajo de los -1000mV vs. SCE. Según el diagrama de Pourbaix para el Zn [Pourbaix M., 1967], este rango de potenciales de corrosión indica que la capa de galvanizado al entrar en contacto con el medio alcalino se disuelve anódicamente evolucionando hidrógeno sobre la superficie del galvanizado.

Dependiendo de la concentración de iones calcio en disolución los valores de potencial de corrosión se estabilizan en diferentes rangos de potencial una vez transcurridos los primeros días de exposición al medio. En el caso de pH 12,5, a partir del primer día de ensayo se ennoblece el potencial de corrosión a -600mV indicando el

fin de la etapa de evolución de hidrógeno y comienzo de la generación de la capa pasiva presumiblemente de hidroxizincato.

Al aumentar el pH del medio hasta 13,2 el ennoblecimiento del potencial se retrasa durante 48 horas, situándose en torno a los -600mV a partir del quinto día de exposición en este medio. En este caso aunque la reacción de evolución de hidrógeno se alarga más que en el caso de menor pH, el comportamiento posterior del acero galvanizado en ambos medios es muy similar.

La exposición al medio más alcalino (pH 13,5) provoca que los potenciales de corrosión registrados aparezcan por debajo de los -1000mV durante todo el ensayo, estos valores tan catódicos indican la presencia de evolución de hidrógeno sobre el recubrimiento y la disolución anódica del mismo durante todo el tiempo de exposición.

Esta dependencia temporal encontrada en la etapa de evolución de hidrógeno está relacionado con el contenido en iones calcio en disolución como ha sido también confirmado por diversos autores [Videm 1986, Yeomans 2004, Macias A 2001, Andrade C 2004, Blanco M.T. 1986]. Entre estos trabajos cabe destacar estudios en los que se encontró un umbral de pH por encima del cual el galvanizado no se pasiva, consumiéndose constantemente, situado en torno a  $\text{pH } 13,3 \pm 0,1$  [Macias A. 1990].

En la figura IV.63 se ha representado la evolución de los valores de densidad de corriente en función del tiempo en los diferentes medios alcalinos.

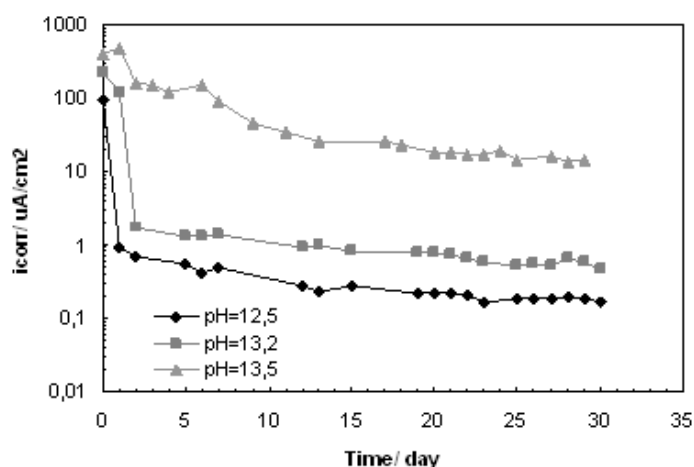


Figure IV.63.  $i_{corr}$  evolution of high strength galvanized steel in alkaline media.

Los valores de  $i_{\text{corr}}$  muestran el mismo comportamiento que el deducido de los valores de  $E_{\text{corr}}$ . En los casos de pH 12,5 y 13,2 se diferencian dos procesos:

1. Relacionado con la evolución de hidrógeno, caracterizado por altos valores de densidad de corriente.
2. Formación de la capa pasiva de hidroxizincato descendiendo los valores de densidad de corriente en dos órdenes de magnitud.

Una vez superada la caída brusca inicial, los valores de  $i_{\text{corr}}$  descienden de forma más amortiguada, lo que implicaría que la capacidad protectora de la capa pasiva formada se hace más protectora con el tiempo. La baja proporción de calcio anteriormente comentada en el caso de pH 13,5 no favorece la pasivación del Zn, consumiéndose la capa galvanizada de forma constante.

En tabla IV.19 se muestran los valores calculados de la carga electroquímica (Q) durante el proceso de pasivación y la carga total del sistema durante el tiempo de ensayo.

Table IV.19. Electrochemical Charge during the experiment and during the passivation process.

pH	$Q_{\text{pass}}/\text{C}/\text{cm}^2$	$Q/\text{C}/\text{cm}^2$
12,5	2,5	15,4
13,2	6,2	70,5
13,5	---	551,7

Se observa como la carga calculada durante la pasivación ( $Q_{\text{pass}}$ ) es menor en el medio de mayor contenido en Calcio (pH 12,5), informando de la mayor estabilidad de la capa pasiva formada. En el caso de pH 13,5 toda la carga corresponde al proceso de disolución de Zn de ahí los altos valores encontrados, no alcanzándose la pasivación.

A partir de los valores de carga se ha calculado la pérdida de sección de recubrimiento galvanizado, que se han presentado en la figura IV.64.



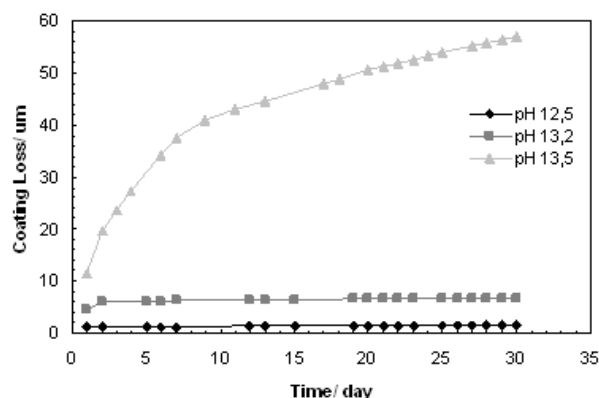


Figure IV.64. Galvanized coating loss during the exposition in alkaline media tests.

Puede observarse que la pérdida de capa galvanizada depende en gran parte de la duración de la etapa de evolución de hidrógeno, en la cual se produce la mayor parte de la disolución anódica de Zn. Al aumentar el pH a 13,5 y disminuir la cantidad de cationes calcio en disolución, la capa pasiva de hidroxizincato no se forma, no inhibiéndose la etapa de evolución de hidrógeno, disolviéndose la capa de Zn en algunas zonas entre el octavo y el décimo día de ensayo (en el caso del acero AG1), de ahí el cambio de pendiente más amortiguada que se presenta. Sin embargo, al aumentar el contenido de iones calcio en disolución la pérdida de capa galvanizada se reduce a 6 micras para el medio de pH 13,2 y apenas una micra en el medio de pH 12,5.

Con el fin de comparar las distintas cinéticas de disolución de la capa galvanizada se han calculado las velocidades de disolución del acero galvanizado, que se exponen en la tabla IV.20 para los tres pH estudiados, diferenciando la velocidad de corrosión durante la evolución de hidrógeno y durante la pasivación. Puede observarse como la velocidad de disolución aumenta conforme aumenta el pH del medio.

Tabla IV.20. Disolution rate of galvanized coating exposed in alkaline media test.

	Disolution Rate/ $\mu\text{m/s}$ ( $\times 10^{-6}$ )		
	H <sub>2</sub> ev.	Pass.	Total
Ca(OH) <sub>2</sub> sat.	14	0.1	0.5
Ca(OH) <sub>2</sub> sat. +KOH 0.2M	35	0.2	2.5
Ca(OH) <sub>2</sub> sat. + KOH 0.5M	52±9	-----	52

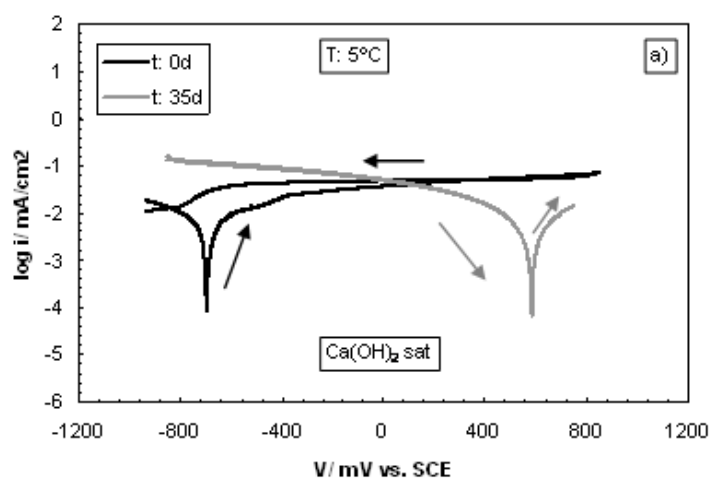
Los resultados de  $i_{\text{corr}}$  verifican las voltametrías realizadas a los 35 días de ensayo, mientras que en pH 12,5 y 13,2 se formaba una capa pasiva estable, en el caso de exposición a pH 13,5 aparece la señal del hierro, ya que como se ha comprobado el galvanizado se disuelve de forma continua durante el tiempo de exposición, dejando localmente al acero base en contacto con el medio electrolítico en el caso del acero AG1 cuyo espesor de recubrimiento galvanizado era 38 $\mu\text{m}$ .

#### IV.1.3.4. Influencia de la temperatura en la pasivación del acero galvanizado de pretensado en medio alcalino.

Estudio mediante voltametría cíclica.

$T: 5^{\circ}\text{C}$

En la figura IV.65 se representan las CV correspondientes al acero galvanizado de alta resistencia expuesto a los medios alcalinos de ensayo con una temperatura de 5°C en el momento de toma de contacto con el medio alcalino y a los 35 días..



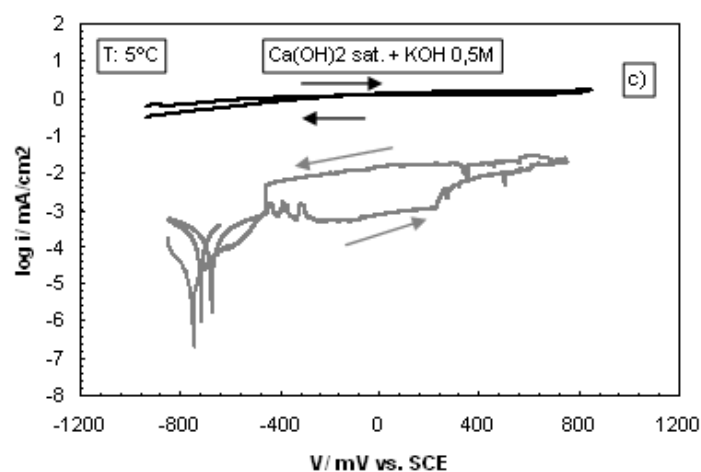
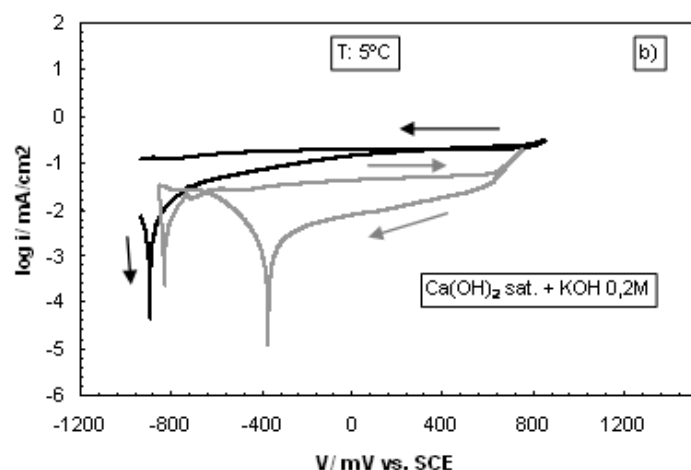


Figure IV.65. Cyclic voltammograms for high strength galvanized steel in alkaline media at 5°C, at t:0 and t:35days. a) pH 12.5, b) pH 13.2. and c) 13.5.

La curva registrada en el medio de composición  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat a 5°C en el momento inicial muestra la formación de una capa pasiva sobre la superficie del acero galvanizado, presentando un potencial de corrosión de -650mV seguido de una meseta de pasivación. El barrido catódico muestra que esta capa no se reduce y se mantiene sobre la superficie del acero galvanizado, pudiendo ser debido a la formación de la capa de hidroxizincato cálcico. La curva a los 35 días de exposición refleja la respuesta de capa pasiva ya formada. En este caso el potencial de corrosión se ha desplazado 1200mV hacia valores anódicos lo que indicaría las mejores propiedades pasivantes de esta capa formada tras 35 días de exposición al medio.

La voltametría cíclica realizada sobre el acero en el momento de la toma de contacto con el medio de composición  $\text{Ca(OH)}_2$  sat. + KOH 0,2M a T: 5°C muestra como también se induce una capa pasiva. En este caso el potencial de oxidación aparece a -900mV indicando que se ha formado la capa pasiva ya que el potencial ha superado la zona de evolución de hidrógeno. Sin embargo, la curva registrada después de 35 días de exposición al medio alcalino no muestra que se haya formado una capa pasiva estable como ocurría en el medio a 25°C. El potencial de corrosión aparece a potenciales muy catódicos -800mV indicando que no se ha pasivado toda la superficie y quedando zonas del Zn en contacto con el medio. En la figura IV.66 se presenta el voltagrama en escala lineal, en él se puede observar como aparecen picos de oxidación típicos del hierro (marcados con un asterisco), informando que hay zonas en las que se ha consumido parcialmente la capa exterior del Zn y el Fe está pasivo.

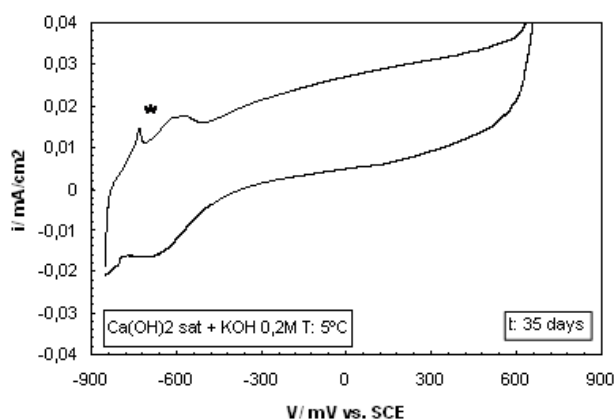


Figure IV.66. Detection of characteristic oxidation peaks in galvanized steel exposed during 35 days in  $\text{Ca(OH)}_2$  sat. + KOH 0,2M T:5°C.

La curva registrada para el acero que se puso en contacto con el medio con mayor concentración de KOH 0,5M a t: 5°C, indica también que la capa pasiva no se forma tal y como se muestra en la figura IV.67c debido a la disolución total del recubrimiento galvanizado, al igual que ocurría en el mismo medio a 25°C.

*T:50°C.*

En la figura IV.67 están representadas las curvas obtenidas para los distintos medios de exposición a una temperatura de 50°C. El caso de exposición al medio de composición  $\text{Ca(OH)}_2$  sat. muestra como a esta temperatura no se forma una capa tan pasivante como en las temperaturas inferiores, debido al descenso de pH del medio, que provocaría mayor precipitación de  $\text{Ca(OH)}_2$  y por tanto menor concentración de iones calcio en disolución. Los valores en los que aparecen los potenciales de corrosión en ambos casos (0 y 35 días) no son tan anódicos como para el caso de 25°C indicando que en el momento inicial la baja cantidad de calcio en disolución no es capaz de inhibir la evolución de hidrógeno por la formación de una capa aislante de  $\text{HZnCa}$ . El potencial de corrosión detectado a los 35 días de exposición al medio apenas es 400mV más anódico que en el caso a tiempo cero, esto también señala que la capa de hidroxizincato que se forma en estado estacionario no es tan protectora como la formada a 25°C.

Las curvas registradas para la misma temperatura pero con una adición de KOH 0,2M muestran como tampoco se registra potencial de corrosión dentro del rango de barrido en la voltametría en el momento de la toma de contacto con el medio, aunque sí se detecta la formación de una capa pasiva protectora. La curva para el caso de exposición durante 35 días informa del consumo parcial de la capa de galvanizada dejando el acero base al descubierto, ya que se detecta un pico de oxidación típico del hierro a -750mV. Este consumo de la capa se debe a la poca cantidad de iones calcio en disolución debido a la adición de KOH y al efecto que tiene el aumento de la temperatura en solubilidad del  $\text{Ca(OH)}_2$  y a que la temperatura favorece la cinética de los procesos de corrosión.

El caso de mayor concentración de KOH añadida al medio muestra el mismo comportamiento que en el medio anterior, se consume toda la capa de galvanizado durante los 35 días de exposición al medio alcalino a 50°C.

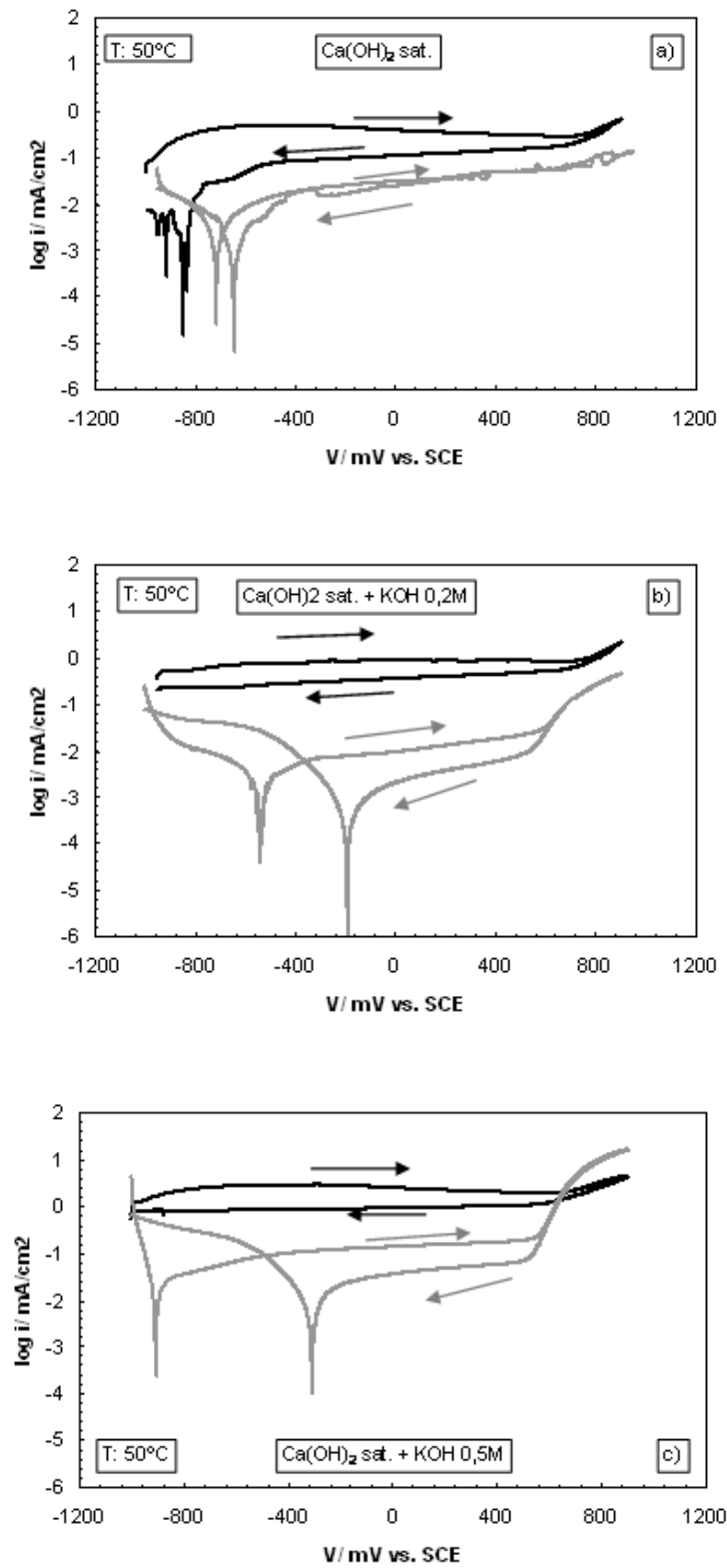


Figure IV.67. Cyclic voltammograms for high strength galvanized steel in alkaline media at 50°C, developed at t:0 and t:35days. a) pH 12.5, b) pH 13.2. and c) pH 13.5.

### Estudio mediante Ecorr/icorr.

Se ha medido de forma periódica el potencial de corrosión del acero galvanizado expuesto a los tres medios alcalinos variando la temperatura del medio a 5 y 50°C. En la figura IV.68a y IV.68b se presenta la evolución del potencial en los medios a las dos temperaturas de ensayo.

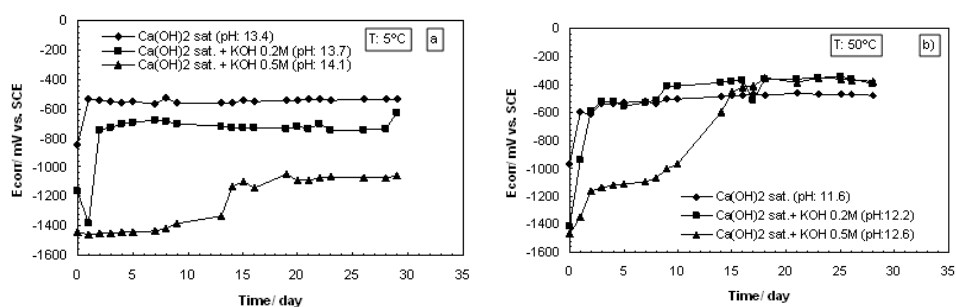


Figure IV.68. Ecorr evolution in alkaline media in function of temperatures. a) 5°C and b) 50°C.

El acero expuesto a 5°C presenta un comportamiento similar al encontrado para los medios de igual composición a 25°C. El cese de la etapa de evolución de hidrógeno sucede en la misma región temporal para los medios de pH 13,4 y 13,7, aunque en este último no se alcanzan valores tan anódicos como los encontrados en su homólogo a 25°C (pH 13,2), lo que parece indicar que la capa pasiva formada puede ser más porosa y menos protectora.

Los potenciales del acero expuesto a 50°C también presentan un comportamiento similar al obtenido a 25°C. Para el caso de máxima alcalinidad (pH 12,6) el potencial de corrosión se sitúa en valores próximos a los encontrados a menor pH en esta misma temperatura, indicando el cese de la etapa de evolución de hidrógeno. Este cese puede ser debido o a la formación de una película protectora o al consumo de la capa exterior galvanizada de Zn.

A partir de los valores de densidad de corriente en la figura IV.69a y IV.69b se busca clarificar el comportamiento del acero galvanizado en los medios alcalinos al variar la temperatura.

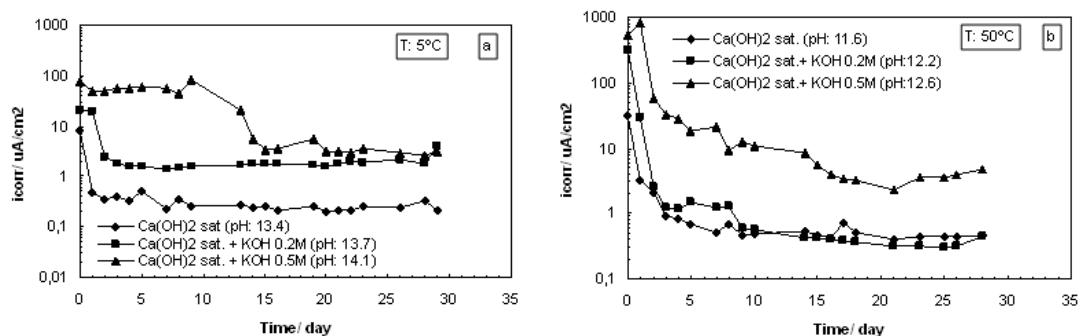


Figure IV.69.  $i_{\text{corr}}$  evolution in alkaline media at 5 and 50°C.

Las densidades de corriente calculadas para el caso de exposición a 5°C muestran un aumento de la corriente al aumentar el pH del medio al igual que en el caso a 25°C. El aumento del pH a 5°C significaría un aumento de contenido de iones calcio en disolución, sin embargo no se observa el efecto, a mayor cantidad de iones calcio aparece una disolución superior de Zn a 5° que a 25°C, indicando que la capa pasiva que se forma es menos protectora. Este resultado concuerda con lo encontrado en la voltametría después de 35 días de exposición al medio (fig IV.63) donde se detectaron zonas en los que se había consumido parcialmente la capa galvanizada.

En el caso del acero expuesto a 50°C se repite la tendencia general del acero galvanizado, las densidades de corriente disminuyen conforme disminuye el pH del medio. En este caso la ausencia de calcio debido al aumento de la temperatura si parece ser el factor que induce a mayores densidades de corriente. Durante los primeros días de exposición a los medios se registran unas corrientes muy altas indicando la dificultad del acero para pasivarse, aunque una vez superados los primeros días de exposición, el acero galvanizado tiende a pasivarse rápidamente en los medios donde la cantidad de calcio es mayor, la mayor cinética en las reacciones es debido al aumento de la temperatura, favoreciendo la disolución del Zn.

Para conocer la fiabilidad de estos valores de  $i_{\text{corr}}$  se ha representado la pérdida de masa gravimétrica de estos aceros frente a la calculada teóricamente mediante la Ley de Faraday. En la figura IV.70 se presenta esta relación observando una concordancia bastante aceptable entre pérdidas gravimétricas y electroquímicas. Sólo aparece una



mayor dispersión en los casos de los aceros expuestos al medio de composición  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a  $50^\circ\text{C}$ .

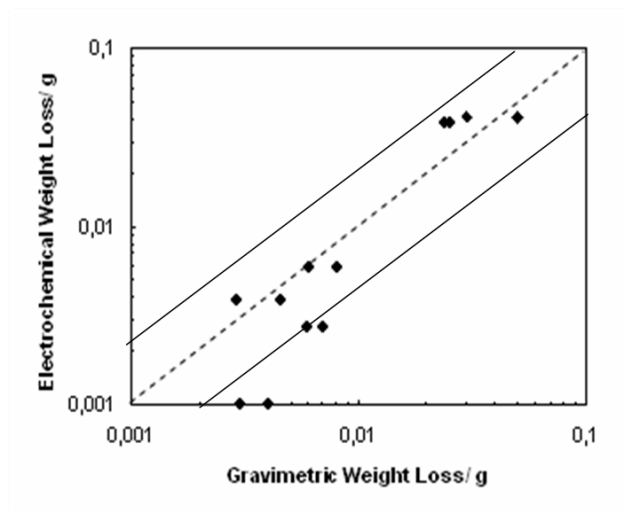
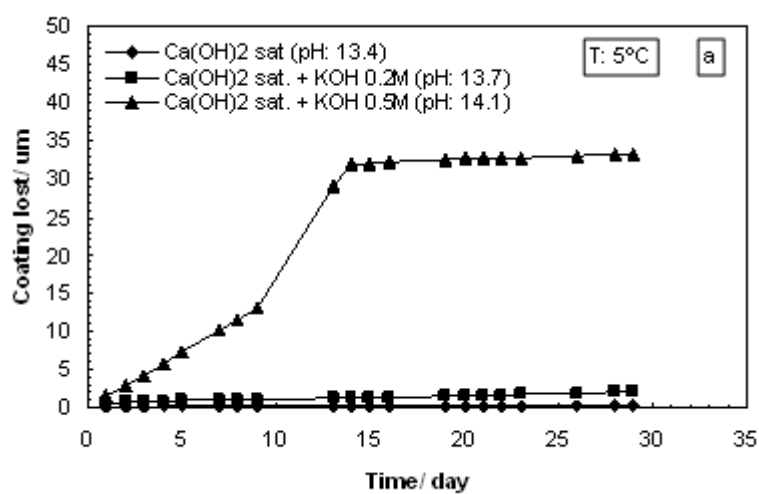


Figure IV.70. Gravimetric versus electrochemical weight lost determination.

En la figura IV.71a y IV.71b se presentan las pérdidas teóricas de capa durante el tiempo de exposición en los diferentes medios a  $5$  y  $50^\circ\text{C}$ .



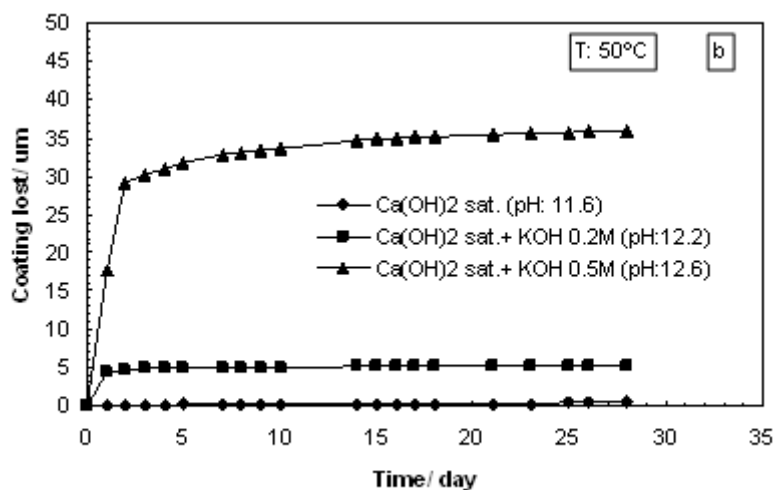


Figure IV.71. Coating lost during exposition inl alkaline media at differnt temperatures deduced from icorr meassurements..

Puede observarse como solamente en los medios de máxima alcalinidad se pierde la capa galvanizada llegando al nivel del acero base, concordando con los resultados obtenidos mediante voltametría cíclica. Sin embargo, en los medios de composición  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat. + KOH 0,2M para las dos temperaturas no se consume por completo la capa galvanizada, mientras que en los ensayos realizados a 35 días mediante CV aparecía una señal mixta Fe/Zn, esto puede ser debido a que la disolución anódica de la capa exterior de Zn se focaliza en zonas donde la superficie no está recubierta, provocando que en zonas aisladas esté expuesto al medio la capa bimetalica Fe/Zn, explicando de esta forma las señales de CV obtenidas.

#### IV.1.3.5. Influencia de la adición de ión cloruro en la corrosión del acero galvanizado de pretensado.

##### Estudio mediante voltametría cíclica.

Una vez conocido el comportamiento del acero en los medios libres de cloruros, se pasó a estudiar su comportamiento en medios contaminados con cloruros. En la figura IV.72a-f están representadas las curvas registradas para el acero galvanizado de pretensado en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat, con distintas adiciones de ión cloruro.

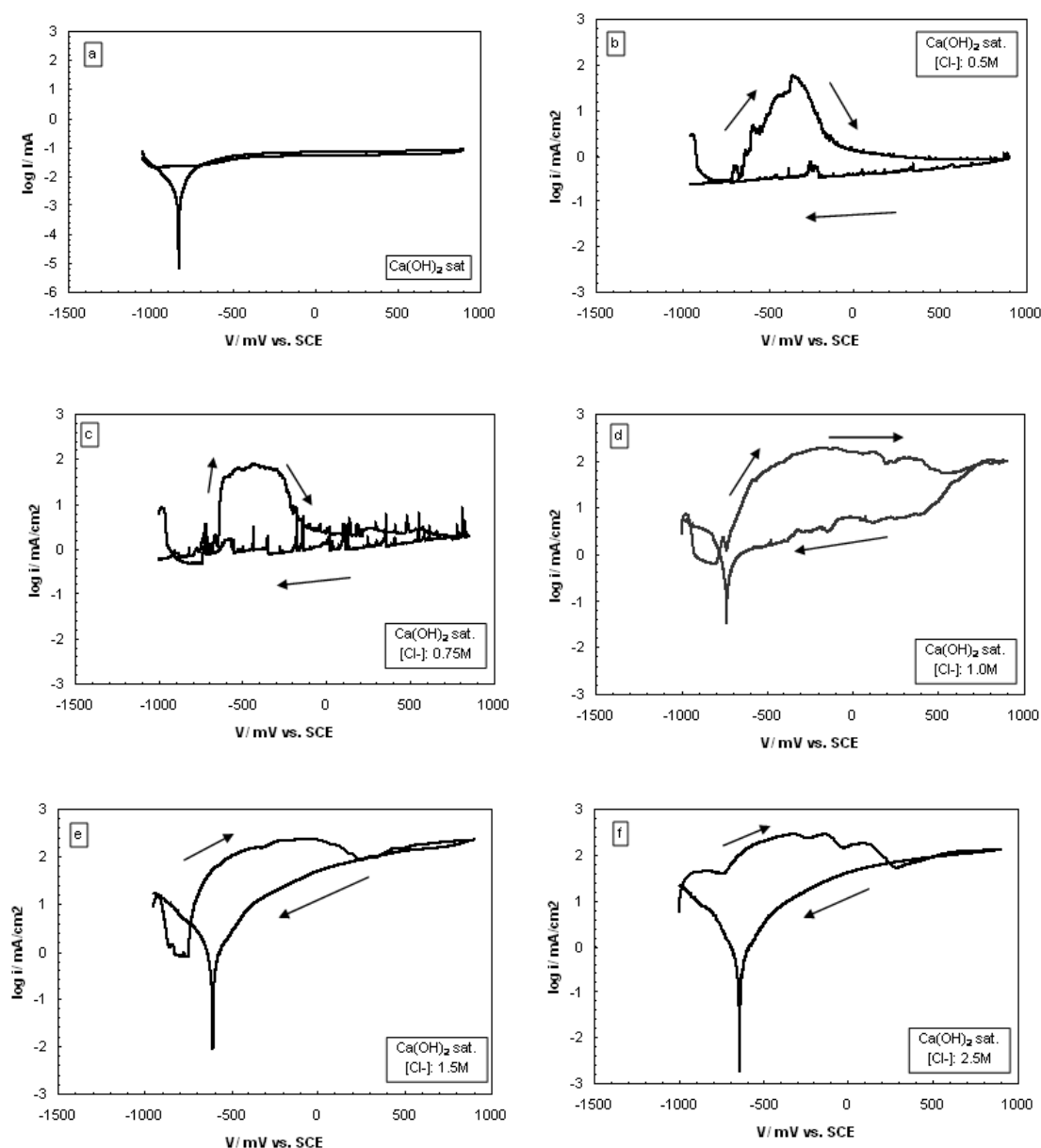


Figure IV.72. Cyclic voltammetries in high strength galvanized steel in contac with  $\text{Ca(OH)}_2$  sat. +  $[\text{Cl}^-]$  media.

En las curvas expuestas en la figura IV.72 puede observarse como conforme aumenta la cantidad de cloruros en el medio cambia el comportamiento del acero galvanizado. Con la presencia de 0,5M de cloruros en el medio aparece un proceso de picadura que se inicia en torno a -700mV, desarrollándose hasta un potencial de -400mV. Cuando la curva alcanza ese valor, la picadura comienza a repasivarse volviendo a los valores de corriente previos a la aparición de la picadura en torno a los 0mV. Este fenómeno de repasivación es debido a la formación de la capa pasiva que

consigue inhibir el proceso de picadura del galvanizado. El mismo proceso de picadura-repasivación se repite para una concentración de cloruros de 0,75M.

Sin embargo, a concentraciones mayores de 1,0M de ión cloruro en el medio, el proceso de picadura no se repasiva mostrando altos valores de corriente durante toda voltametría pudiendo llegar a consumirse la capa galvanizada. En el barrido catódico aparece una señal de corriente menor a la registrada en el barrido de ida. Con el fin de conocer si esta señal detectada en el barrido catódico es debida a la capa galvanizada o es una señal de corrosión del acero, se ha representado en la figura IV.73. el consumo de la capa galvanizada durante el barrido de ida y vuelta en las voltametrías realizadas con distinta concentración de ión cloruro. Como espesor de capa se ha tomado el espesor de capa medio de recubrimiento galvanizado de 35 $\mu$ m.

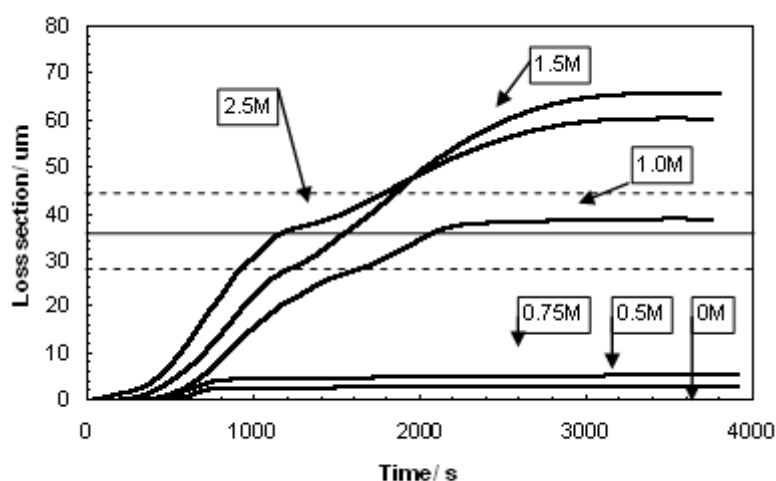


Figure IV.73. Section loss of galvanized coating during cyclovoltammetry in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat. +  $[\text{Cl}^-]$ .

En la figura IV.73 se pueden identificar los procesos comentados en las voltametrías. En los medios con una concentración de cloruros de 0,5 y 0,75M, aparece una pendiente positiva a 800 segundos de ensayo, esta pendiente corresponde al proceso de picadura del recubrimiento galvanizado. El proceso de repasivación de la picadura viene representado en la figura por un descenso drástico de la pendiente hasta el final del experimento.

Conforme aumenta la concentración de cloruros en el medio la pendiente de las curvas aumenta, indicando un proceso de corrosión por picadura más intenso. Estos procesos de picadura provocan el consumo de la capa galvanizada para los casos de  $[Cl^-]$ : 1,0, 1,5 y 2,5M. En el caso de 1,0M la capa se consume en torno a +800mV vs. SCE en el barrido catódico, sin embargo en los casos de mayor concentración de cloruros la pérdida de capa galvanizada se registra ya en el barrido anódico, en torno a los +500 y a los +100mV vs. SCE para los casos de exposición a 1,5 y 2,5M respectivamente. Una vez consumida toda la capa galvanizada comienza a producirse corrosión sobre el acero, hasta la aparición del potencial de repasivación de éste. El pico que aparece en el barrido catódico señala el potencial de repasivación del acero, para los tres casos en los que se ha consumido la capa galvanizada en torno a los -650mV vs. SCE, valores muy próximos a los encontrados en el capítulo del acero convencional de pretensado (-550mV vs. SCE). Estas evidencias clarifican que la señal catódica en este medio es debida al proceso de picadura del acero base.

Teniendo en cuenta las pérdidas de sección para el recubrimiento galvanizado, se ha representado en la figura IV.74 la velocidad de corrosión de la capa galvanizada frente a las concentraciones de ión cloruro. Los casos de mayor concentración de cloruros (1,0, 1,5, 2,5M) los valores de disolución de capa galvanizada son un orden de magnitud superior frente a las concentraciones de cloruro más bajas y dos con respecto al medio sin clorurar.

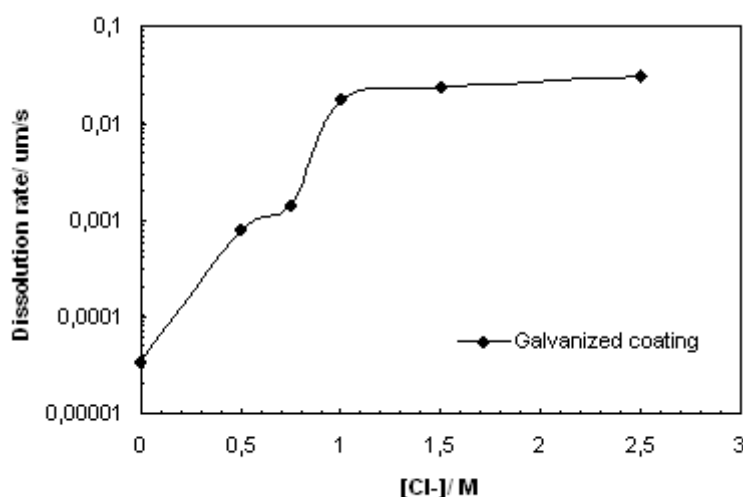


Figure IV.74. Dissolution rate of galvanized coating and bare steel in  $Ca(OH)_2$  sat. +  $[Cl^-]$ .

Las fotografías de la figura IV.75. tomadas después de haber realizado la voltametría muestran concordancia con los distintos procesos descritos en las curvas. Mientras que para 0,5 y 0,75 no se detecta ninguna señal de corrosión apareciendo la superficie cubierta de una capa de cristales blancos, posiblemente hidroxizincato, para el caso de los aceros expuestos a concentraciones de cloruro mayores aparecen claros signos de corrosión del acero base.

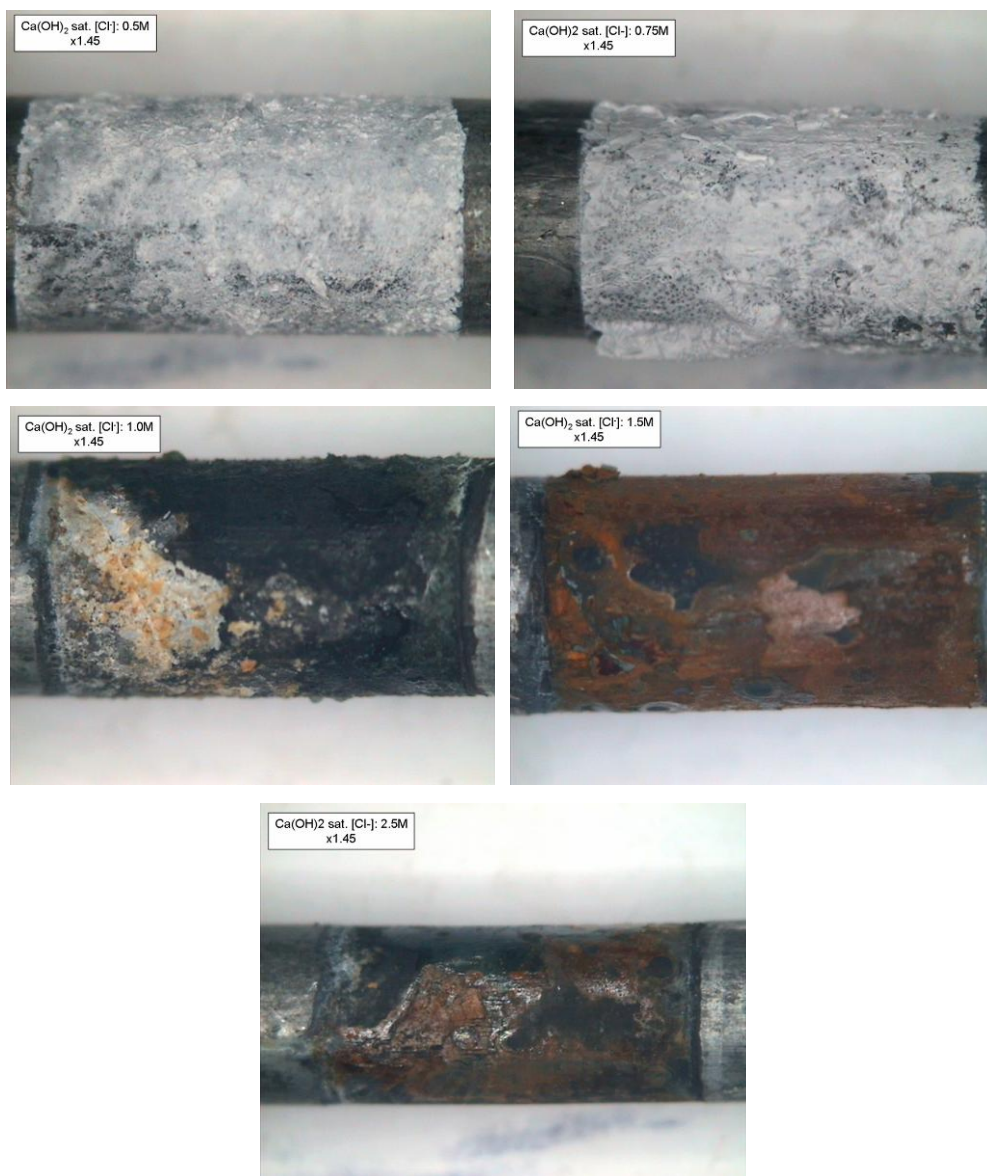


Figure IV.75. Galvanized surface photographs after cyclovoltammetry analysis.

Las voltametrías registradas en el medio de composición  $\text{Ca(OH)}_2$  sat. + KOH 0,2M presentan menor variación en el comportamiento, de ahí que sólo se representa en la figura IV.76.

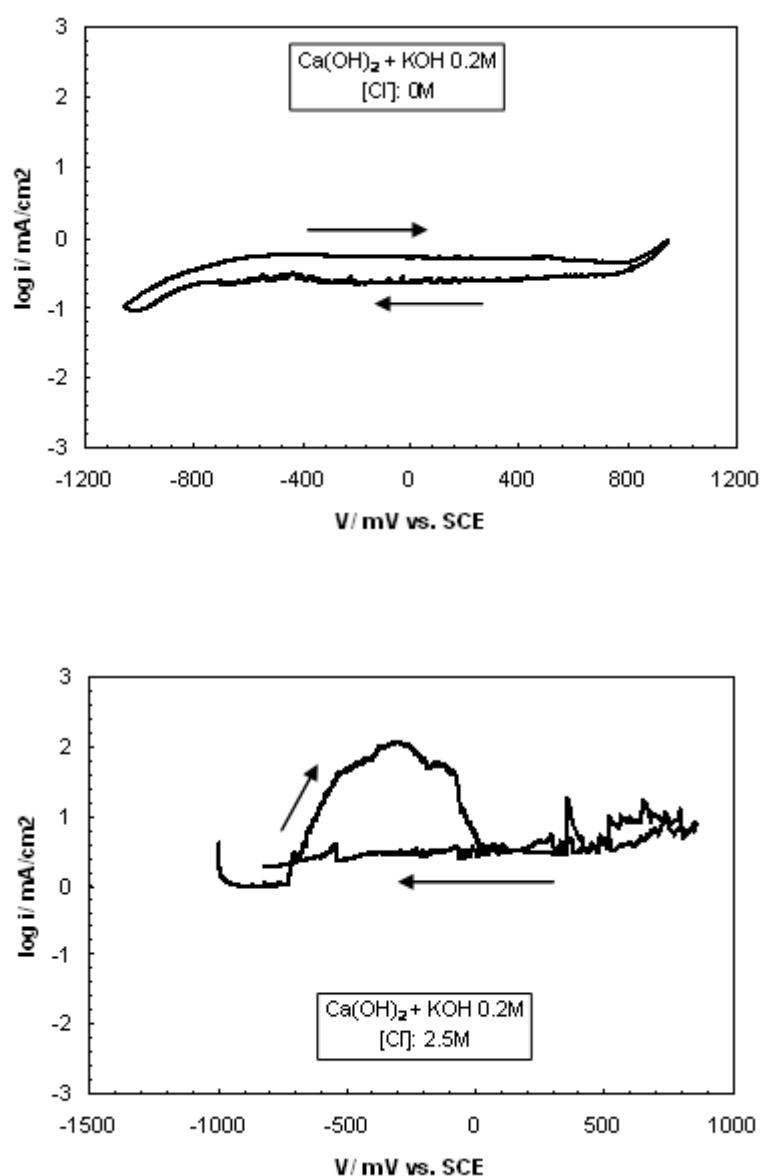


Figure IV.76. Cyclic voltammetries in high strength galvanized steel in contact with a  $\text{Ca(OH)}_2$  sat. + KOH 0,2M +  $[\text{Cl}^-]$  media.

Las curvas muestran como el acero expuesto a este medio resiste más el ataque del ión cloruro que en el medio anterior. Sólo en el caso de concentración de cloruros 2,5M se observa el proceso anteriormente descrito de picadura-repasivación en el medio de menor pH. Para esta concentración de cloruros aparece un proceso de picadura en torno a los -700mV vs. SCE que se desarrolla hasta los -400mV vs. SCE, a partir de ese potencial los valores registrados de densidad de corriente descienden hasta la repasivación total de la picadura en torno a los 0mV vs. SCE.

Del mismo modo que en el medio anterior, se ha representado la pérdida de capa galvanizada durante la voltametría. La figura IV.77 muestra como para los casos de exposición de 0,5 y 0,75M apenas hay pérdida de recubrimiento durante la voltametría, indicando que se no se ha formado proceso de picadura. El acero expuesto a un medio de  $[\text{Cl}^-]$ : 1,5M aparece un aumento en la pérdida de recubrimiento galvanizado debido a picaduras metaestables que se forman y son repasivadas. El fenómeno de repasivación queda claramente mostrado en el ensayo del acero galvanizado expuesto a 2,5M de ión cloruro. En este caso la curva muestra un aumento en los valores de pérdida de recubrimiento con una pendiente elevada, y que desciende cuando se produce el fenómeno de repasivación.

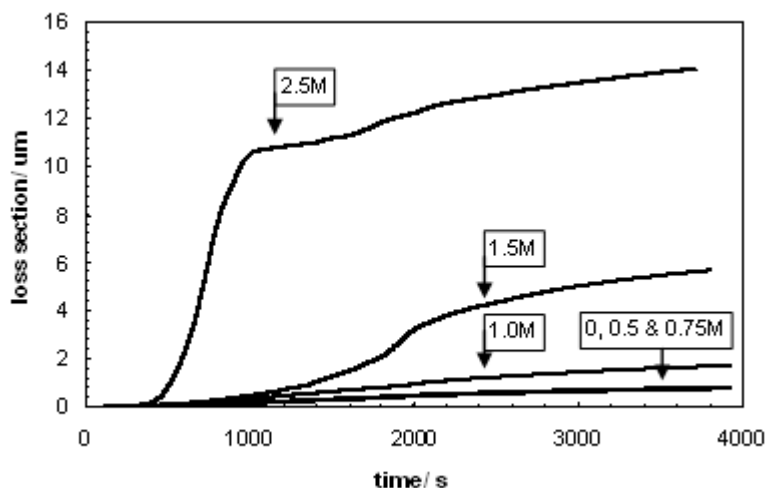


Figure IV.77. Section loss of galvanized coating during cyclovoltammetry in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat. +  $\text{KOH}$  0.2M +  $[\text{Cl}^-]$ .

Los valores de velocidad de disolución de la capa galvanizada se han calculado durante toda la voltametría para el acero expuesto a los distintos medios de exposición y se muestran en la figura IV.78. Se observa, como cabría esperar, un aumento de la velocidad de disolución conforme aumenta la cantidad de cloruros en el medio.



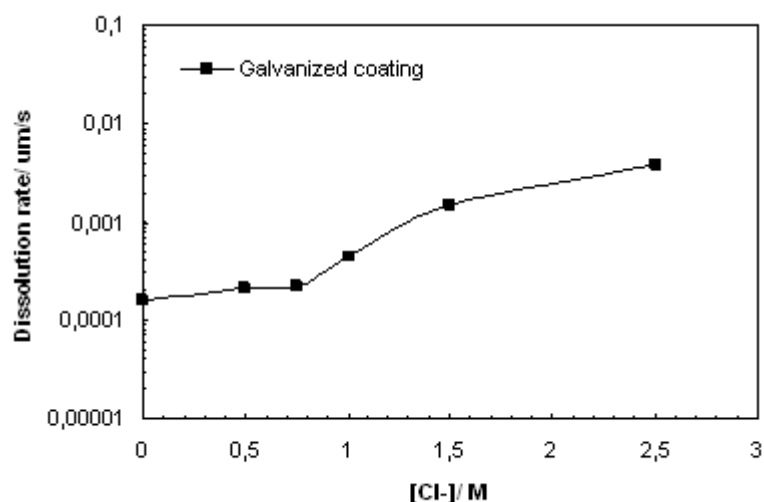
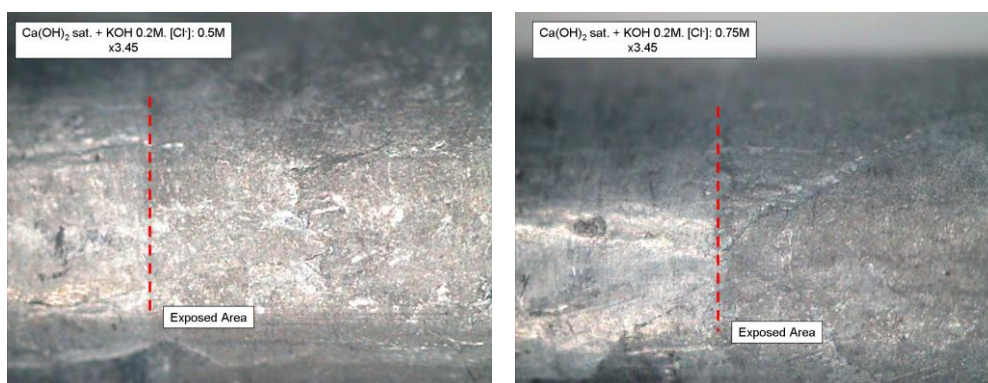


Figure IV.78. Dissolution rate of galvanized coating in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat. + KOH 0.2M+  $[\text{Cl}^-]$ .

El aspecto de la superficie de los aceros después de realizarse las voltametrías cíclicas se muestran en la figura IV.79. Las fotografías mostradas corresponden a los aceros decapados para poder comprobar si hay corrosión en los mismos. En las fotografías tomadas en los aceros expuestos a los medios de 0,5 y 0,75 M de ión cloruro, no se detecta ningún proceso de corrosión. La superficie expuesta a 1,0 y 1,5M muestra un mayor grado de disolución del recubrimiento galvanizado, apareciendo zonas de color negro provocadas por la disolución de Zn, esta disolución no ha sido muy intensa, ya que no aparece el acero base en el examen de la superficie. Sin embargo en el caso en el que se detectó el proceso de picadura-repasivación aparecen en el acero zonas sin recubrimiento galvanizado.



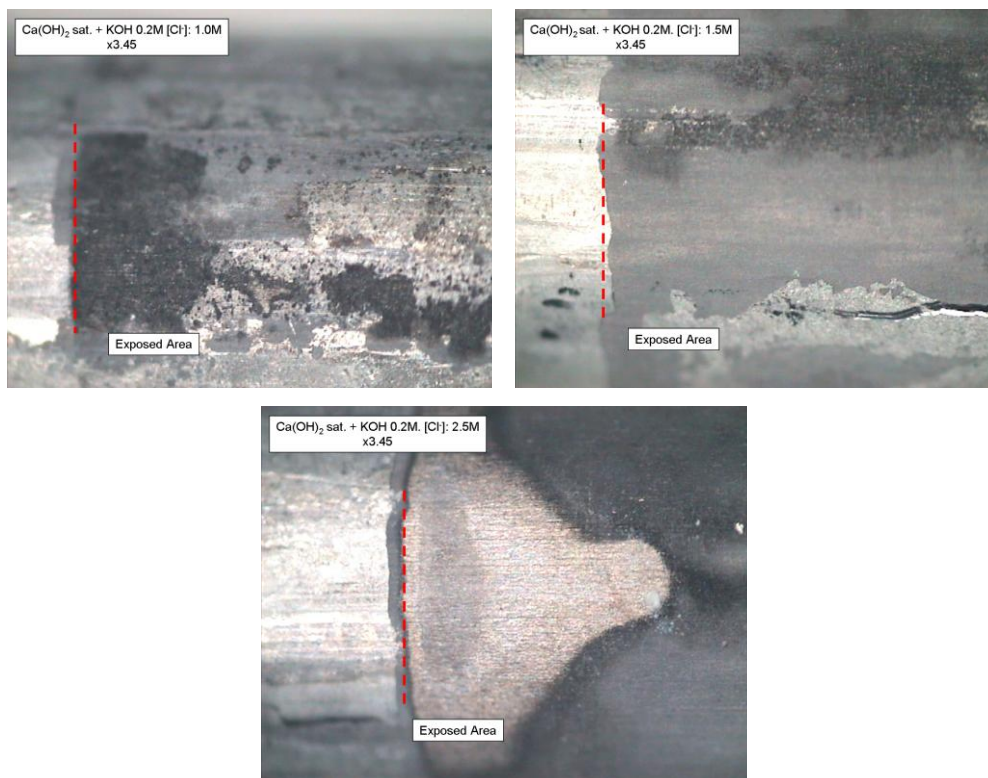


Figure IV.79. Galvanized surface after cyclovoltammetry analysis in  $\text{Ca(OH)}_2$  sat. +  $\text{KOH } 0.2\text{M} + [\text{Cl}^-]$ .

En ninguna de las curvas registradas en el medio de mayor alcalinidad (pH 13,5) aparece indicio de proceso de corrosión por picaduras debido al ión cloruro presente en el medio. En la figura IV.80. se muestra un voltograma representativo a la máxima concentración de cloruros. Para estudiar el comportamiento del acero galvanizado en este medio se ha representado la pérdida de recubrimiento galvanizado frente al tiempo, representándose estos valores en la figura IV.81a.

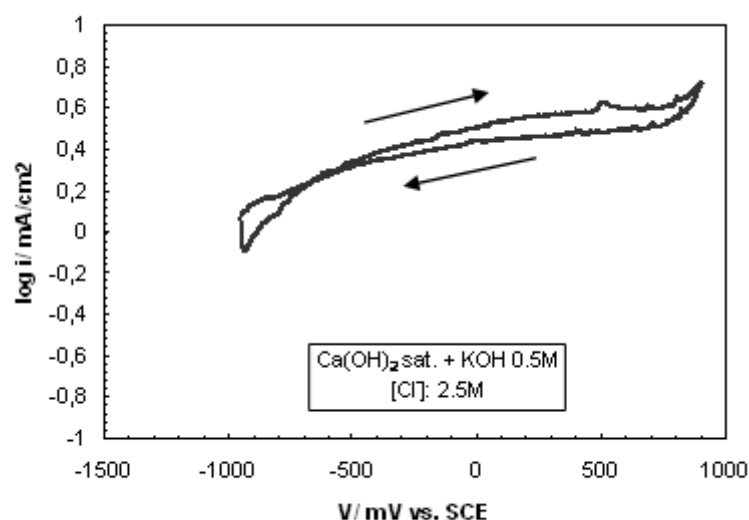


Figure IV.80. Cyclic voltammetries in high strength galvanized steel in contact with a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat. +  $\text{KOH}$  0.5M +  $[\text{Cl}^-]$ ; 2.5M.

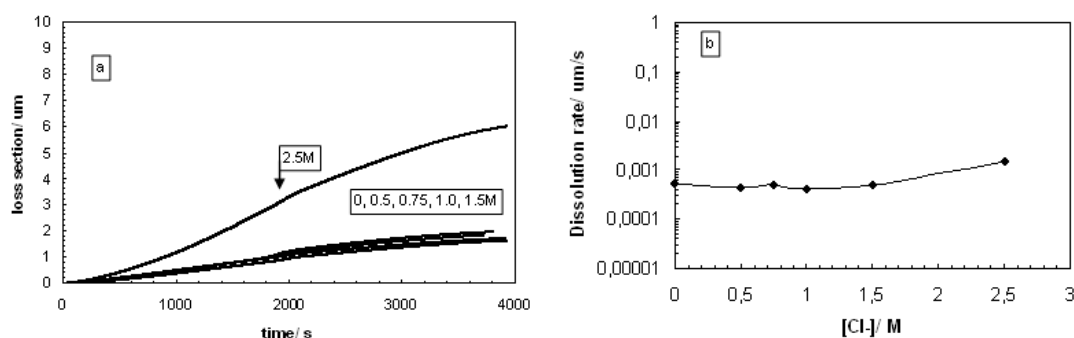


Figure IV.81. a. Section loss of galvanized coating during cyclovoltammetry in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat. +  $\text{KOH}$  0.5M +  $[\text{Cl}^-]$ . b. Dissolution rate of galvanized coating in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat. +  $\text{KOH}$  0.5M +  $[\text{Cl}^-]$ .

Aunque el comportamiento que muestran las curvas es muy parecido, al representar la pérdida de sección durante todo el registro se ha encontrado que hay un aumento de pérdida de capa al estar el acero expuesto a una concentración de 2,5M de ión cloruro. Este aumento en la disolución de la capa galvanizada no viene reflejado con un aumento de pendiente como en los medios anteriores, indicando que no se ha desarrollado un proceso típico de picadura. El aumento es provocado por la formación de picaduras metaestables que son repasivadas al aumentar el potencial. La formación de picaduras metaestables aparecen indicadas en la curva como pequeños aumentos de densidad de corriente, el ejemplo más claro de este proceso aparece en el semiciclo de

ida a un potencial de +500mV vs. SCE. Al comparar los valores de velocidad de disolución de capa galvanizada en los medios clorurados expuestos en la figura IV.74b, se observa que apenas ha habido aumento en la velocidad de disolución por la adición del ión cloruro.

La figura IV.82. muestra las superficies de alguno de los aceros. En los casos de concentración de cloruros 0,5, 0,75, 1,0 y 1,5M donde presentaban similares valores de velocidad de disolución se pueden advertir las heterogeneidades del recubrimiento galvanizado, mostradas para el caso de 0,5M de iones cloruro. En todas las concentraciones han aparecido islas más oscuras donde ha desaparecido la capa exterior brillante, típica de la capa exterior de Zn puro. En el caso de mayor concentración de cloruros (2,5M) la superficie pierde el brillo metálico, mostrándose más oscura debido a la oxidación de la capa exterior de Zn. Un examen más detallado de la superficie expuesta a 2,5M de ión  $\text{Cl}^-$  muestra las pequeñas picaduras que han sido repasivadas, no llegando a desarrollarse lo suficiente como para provocar un fenómeno de corrosión intenso del acero base.

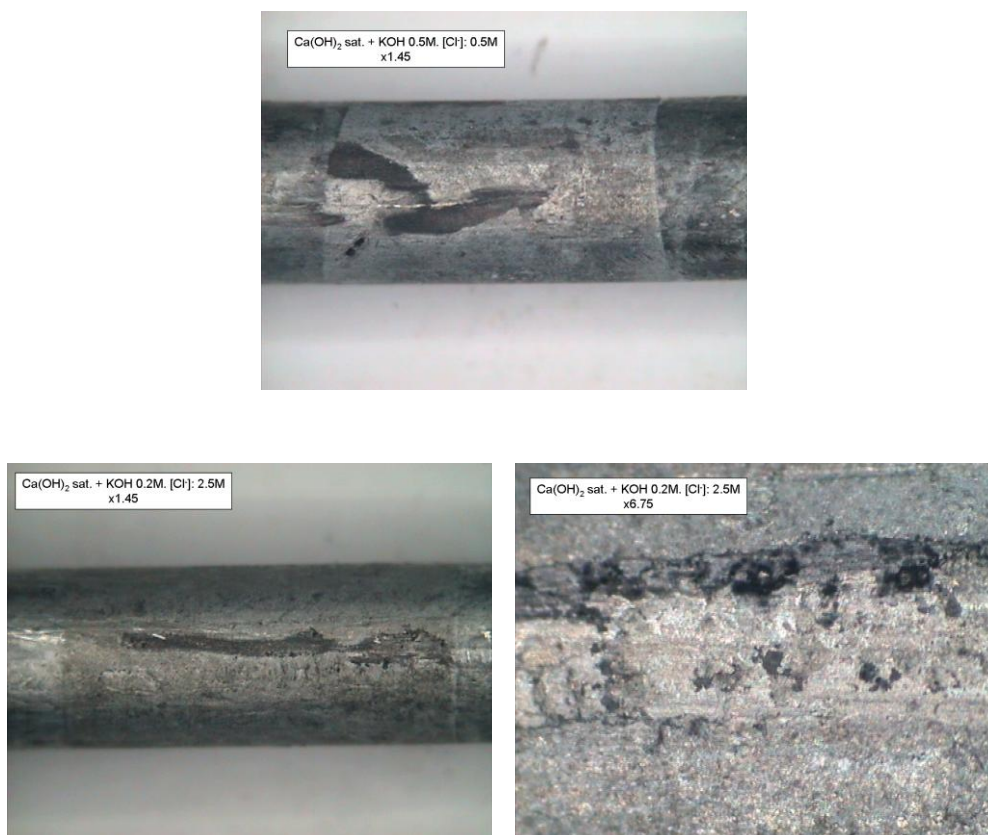


Figure IV.82. Galvanized surface after cyclovoltammetry in  $\text{Ca(OH)}_2$  sat. + KOH 0.2M +  $[\text{Cl}^-]$ .

A la vista de los resultados obtenidos se puede deducir la influencia de la concentración del ión calcio y del ión cloruro en el proceso de corrosión del acero galvanizado. Teniendo en cuenta que la cantidad de iones calcio en la disolución es el factor que más influye en el proceso de pasivación, cabría esperar que el medio de pH 12,5 fuera el más resistente frente a la acción del ión cloruro, sin embargo es en el único medio en el que la capa de galvanizado se consume totalmente durante la voltametría por la acción del ión cloruro. Esto se asocia a que las picaduras se desarrollan en los medios en los que se forma una capa pasiva más homogénea y menos conductora.

Con el fin de conocer hasta que valor de relación  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  soporta el acero antes de perder la totalidad de la capa galvanizada se ha representado en la figura IV.83 los valores de velocidad de disolución del recubriendo galvanizado frente  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$ . El gráfico se ha dividido en dos partes delimitadas por un valor de  $v = 0,01 \mu\text{m/s}$ , ya que a partir de este valor de velocidad, el proceso de corrosión provoca el consumo total de la capa galvanizada durante la voltametría.

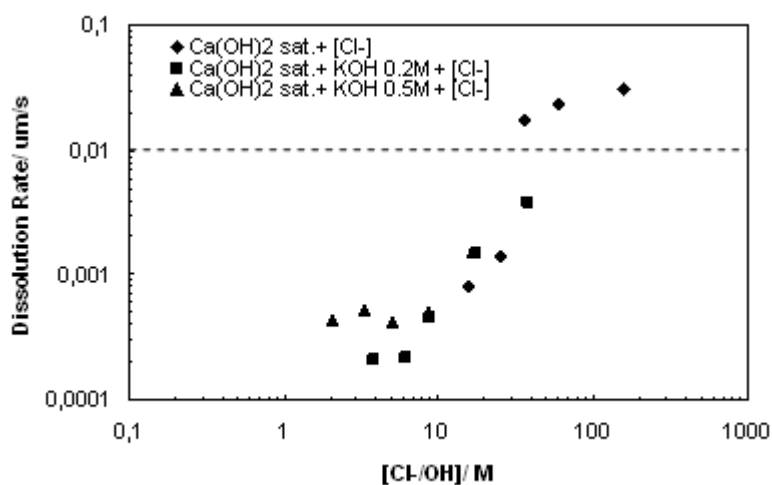


Figure IV.83. Galvanized coating dissolution rate versus  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  ratio.

La influencia del ión cloruro depende del pH del medio de exposición, así para el caso del medio más alcalino no se refleja aumento en la velocidad de disolución hasta la mayor concentración de iones cloruro en el medio. Conforme descende el pH aparece más pronunciado la agresividad del ión cloruro, siendo máxima en el medio de pH 12,5 donde llega a consumir toda la capa galvanizada durante el ciclo anódico a partir de una concentración 1,0M de  $\text{Cl}^-$ .

### Estudio mediante Ecorr/ icorr.

Los valores de Ecorr en los diferentes medios alcalinos clorurados frene al tiempo se representan en las figuras IV.84a, IV.84b y IV.84c.

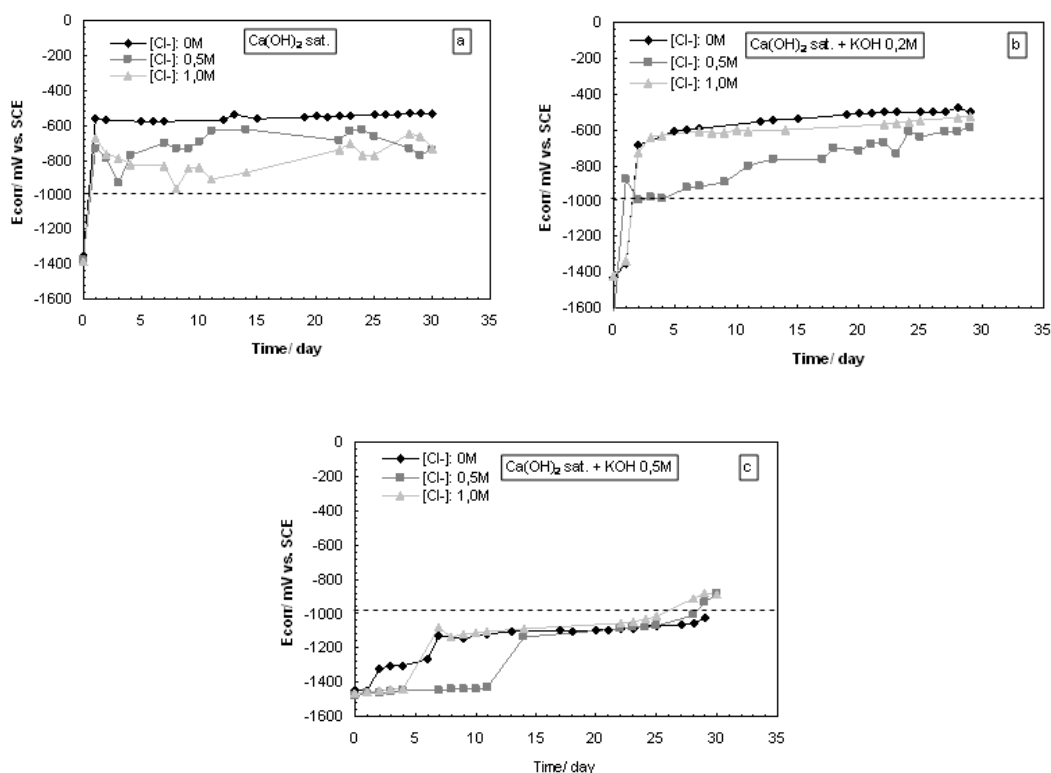


Figure IV.84. Ecorr evolution of high strength galvanized steel in alkaline media polluted with chlorides. a). pH 12.5, b) pH 13.2, and c) pH 13.5

Los valores registrados en el medio de exposición de composición Ca(OH)<sub>2</sub> sat. con distintas concentraciones de ión cloruro se sitúan en muy poco tiempo por encima del potencial de desprendimiento de hidrógeno. La adición de contaminantes al medio provoca la aparición de valores más catódicos lo que en principio podría indicar que se está produciendo algún tipo de corrosión en el acero galvanizado.

También el acero galvanizado expuesto al medio de composición Ca(OH)<sub>2</sub> sat. + KOH 0,2M muestra valores anódicos de no evolución de hidrógeno al poco tiempo de

estar sumergido en dicho medio. Aunque hay diferencias de potencial causadas por la presencia de ión cloruro, en los tres casos los potenciales tienden a igualarse con el tiempo de exposición.

En el medio de pH 13,5 no hay variación en los valores de  $E_{corr}$  y el ión cloruro no parece afectar al comportamiento del acero en este medio, ya que la etapa de evolución de hidrógeno no cesa hasta consumir toda la capa exterior de Zn.

La figura IV.85a, IV.85b y IV.85c están representados los valores de  $i_{corr}$  calculados en los medios alcalinos clorurados. En el caso de exposición al medio de composición  $Ca(OH)_2$  sat. +  $Cl^-$  no se registran valores típicos de pasivación en este medio durante el ensayo, de hecho se registran valores muy altos de densidad de corriente durante los 3 primeros días de ensayo. En el acero expuesto a estos medios de ensayo aparecen picos de corriente de forma frecuente hasta los 25 días donde se registra una tendencia hacia valores de densidad de corriente encontrados en el medio sin clorurar. Estos picos de corriente pueden indicar la presencia de picaduras pero que son repasivadas por el medio. La repasivación se demuestra porque los valores que se alcanzan de densidad de corriente después de la picadura son menores o iguales que los registrados antes de la picadura.

El acero expuesto a los medios de composición  $Ca(OH)_2$  sat. + KOH 0,2M, presenta menor actividad frente al ión cloruro que el medio de pH inferior, mostrando solamente proceso de picadura en el caso de 1,0M  $Cl^-$  en torno a los 9 días, seguido de un proceso de repasivación.

En el acero expuesto en el medio más alcalino no influye la presencia de iones cloruro ya que el proceso de evolución de hidrógeno no cesa hasta la desaparición total de la capa galvanizada no dejando actuar al ión cloruro, tal y como se observó en las medidas de  $E_{corr}$ .

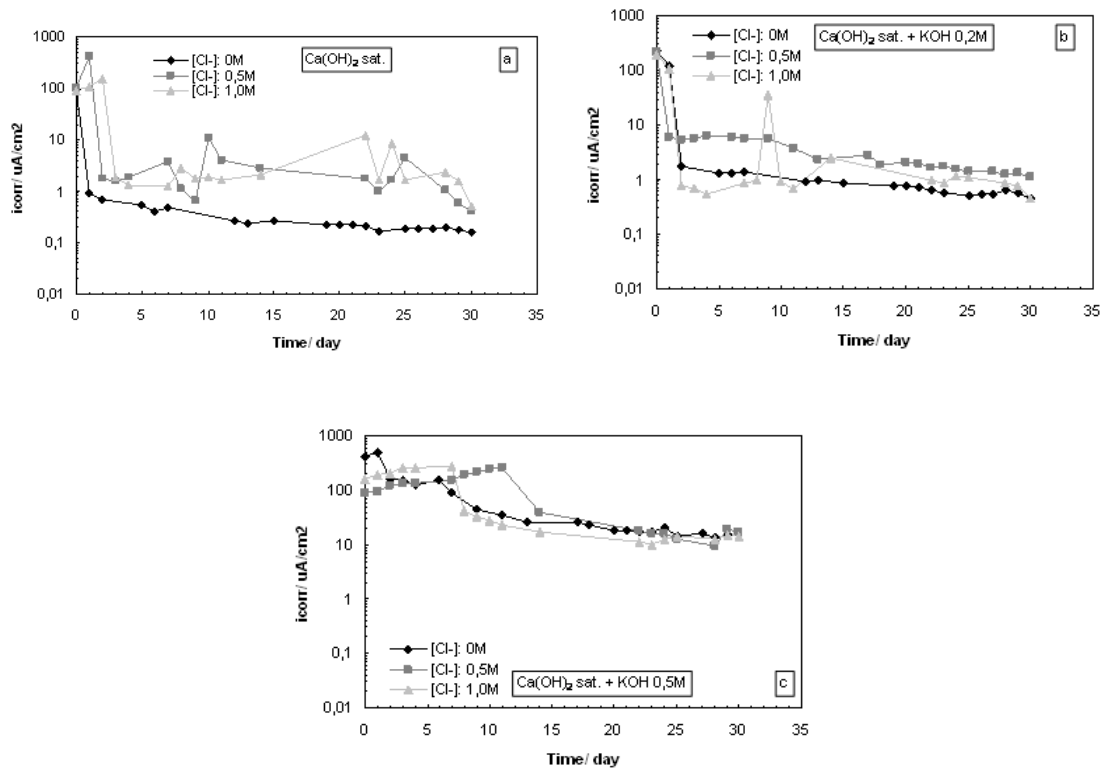


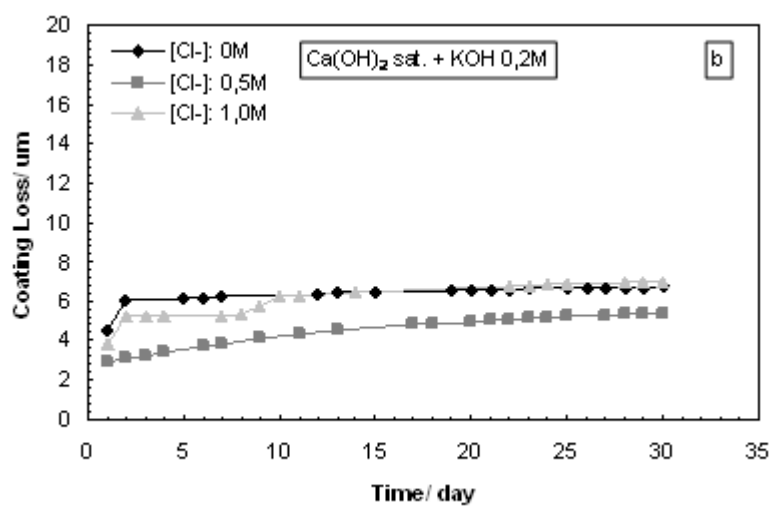
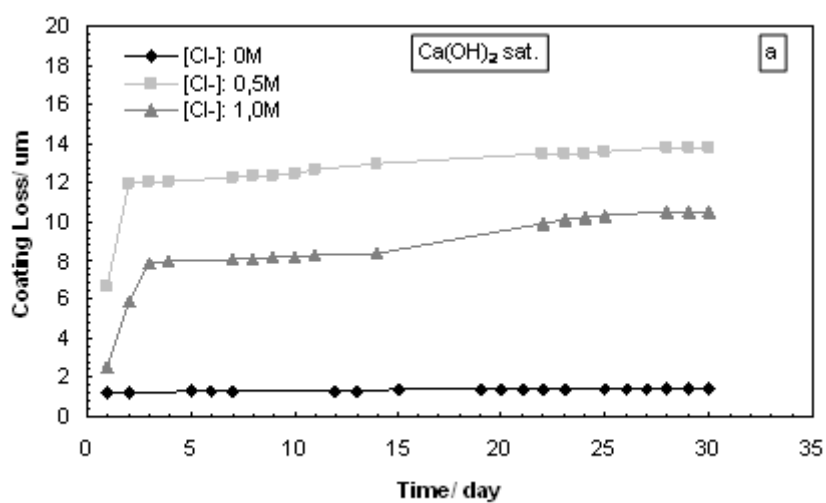
Figure IV.85.  $i_{corr}$  evolution of high strength galvanized steel in alkaline media polluted with chlorides. a). pH 12.5, b) pH 13.2, and c) pH 13.5.

El cálculo de pérdida de capa galvanizada a lo largo del experimento en los diferentes medios alcalinos clorurados se presenta en las figuras IV.86a, IV.86b y IV.86c. El ión cloruro provoca en el medio de menor alcalinidad un retardo en la pasivación del acero induciendo una mayor pérdida de capa ya que la etapa de evolución de hidrógeno aumenta con el tiempo, aunque una vez formada la capa, el ión cloruro no llega a atacar al acero durante el ensayo. Conforme aumenta el pH a 13,2 este efecto tiene menor importancia y apenas se distingue efecto por el ión cloruro, llegándose a consumir solamente  $6\mu\text{m}$  del recubrimiento galvanizado durante el tiempo de exposición.

El acero expuesto a pH 13,5 con cloruros muestra como se consume la mayor parte del recubrimiento galvanizado en torno a los 10 días de ensayo, tomando este valor temporal como el consumo de la mayor parte del galvanizado las gráficas de  $E_{corr}$  e  $i_{corr}$  se clarifican, ya que en ambas hay un cambio de proceso en este día, donde el potencial sube hasta los  $-1000\text{mV}$  y la densidad de corriente baja un orden de magnitud,



es decir la evolución de hidrógeno cesa por la desaparición del recubrimiento galvanizado, pudiéndose producir procesos de corrosión por picadura en el acero.



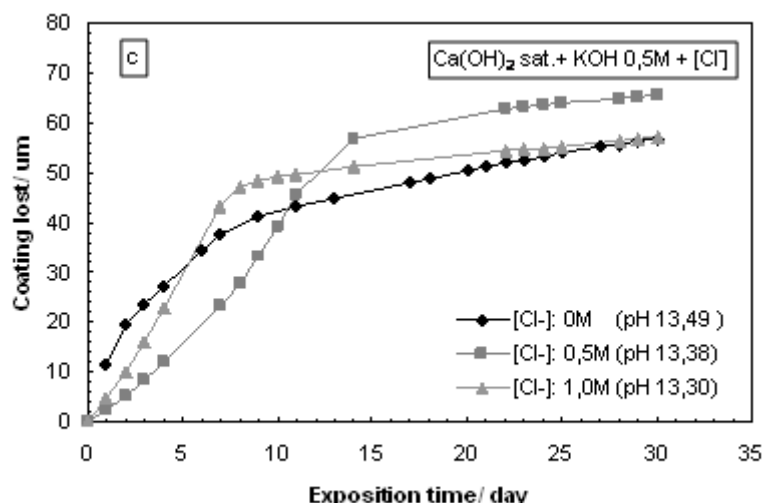


Figure IV.86. Loss section of galvanized coating during exposition time at different alkaline medias polluted with chlorides. a) pH 12.5, b) pH 13.2 and c) pH 13.5.

Con el fin de clarificar la influencia del ión cloruro durante el proceso de pasivación de la superficie galvanizada se han calculado la velocidad de disolución de capa galvanizada en la etapa de pasivación. Los resultados se exponen en la tabla IV.21..

Table IV.21. Dissolution Rate during passivation process in alkaline media polluted with chlorides.

[Cl⁻]/ M	pH 12.5/ μm/s 10-6	pH 13.2/ μm/s 10-6
0	0.09	0.2
0.5	0.7	0.9
1.0	1.1	0.7

Puede observarse como apenas hay diferencia entre los valores de disolución de capa galvanizada en los medios contaminados. Solamente aparece un fenómeno de pasivación más lento en el caso de pH 12,5 + [Cl⁻]: 1,0M, presentando un valor de un orden de magnitud mayor que el resto. En ninguno de los casos estudiados el ión cloruro produce corrosión por picadura, sino que la pasivación es más lenta, ya que la pendiente de las curvas  $i_{corr}$  vs  $t$  son todas negativas indicando que se está produciendo un fenómeno de pasivación en todos los casos.

#### **IV.1.3.6. Influencia de la temperatura en la corrosión del acero galvanizado de pretensado.**

##### Estudio mediante $E_{corr}/i_{corr}$ .

Con el fin de conocer el efecto de la temperatura en el comportamiento del acero galvanizado expuesto a medios clorurados, se registraron valores de  $E_{corr}/i_{corr}$  para temperaturas de 5 y 50°C. El análisis se ha desarrollado con la misma metodología que en los casos anteriores, al ser la información más relevante la extraída tratando los datos de densidad de corriente, se comentará la pérdida de capa galvanizada frente al tiempo de exposición y los parámetros deducidos de ésta.

En primer lugar se representa en las figuras IV.87a, IV.87b, IV.87c La pérdida de capa galvanizada en los medios clorurados a una temperatura de 5°C. La influencia del ión cloruro es más pronunciada cuando el acero estuvo expuesto a un medio de composición  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat. En éste puede observarse como durante los primeros días de ensayo se produce la mayor pérdida de recubrimiento, al presentarse los valores de  $E_{corr}$  superiores al límite de  $-1000\text{mV vs. SCE}$  a partir del primer día, está pérdida de capa es debida a la acción del ión cloruro. Una vez superada esta etapa de mayor actividad debido a la formación de picaduras, estas son repasivadas disminuyendo la pendiente del proceso y por tanto la pérdida de capa.

Cuando el acero estuvo expuesto al medio de composición  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat + KOH 0,2M, no parece que el ión cloruro tenga ningún efecto, siendo los valores de pérdida de capa similares para los tres casos. Al aumentar la alcalinidad del medio aparece un efecto no detectado anteriormente, en ninguno de los tres casos se consume la capa galvanizada, tal y como se muestra en la figura IV.87c. Como se ha comentado anteriormente el acero consigue pasivarse debido al mayor contenido en calcio que provoca por el descenso de la temperatura un aumento en el pH.

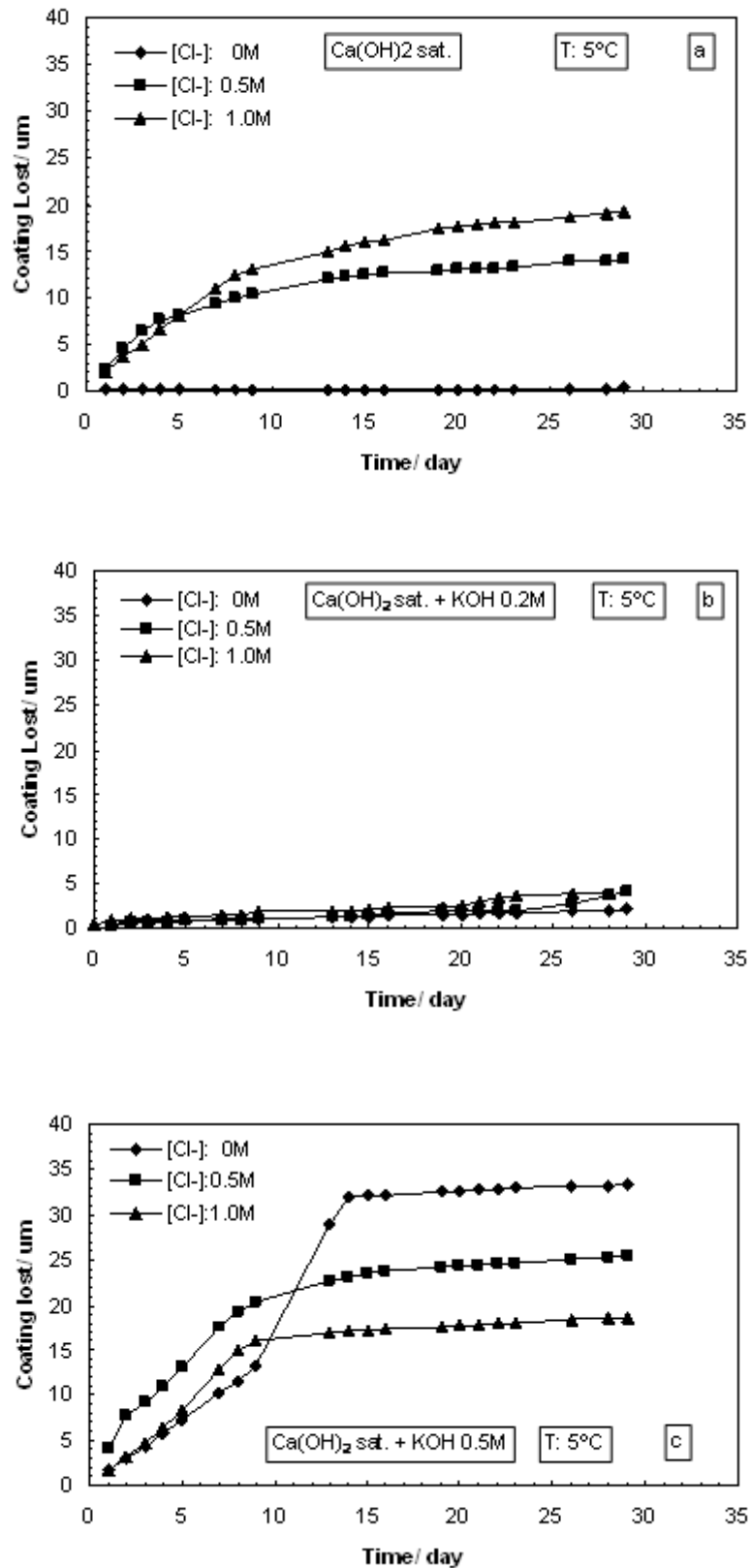
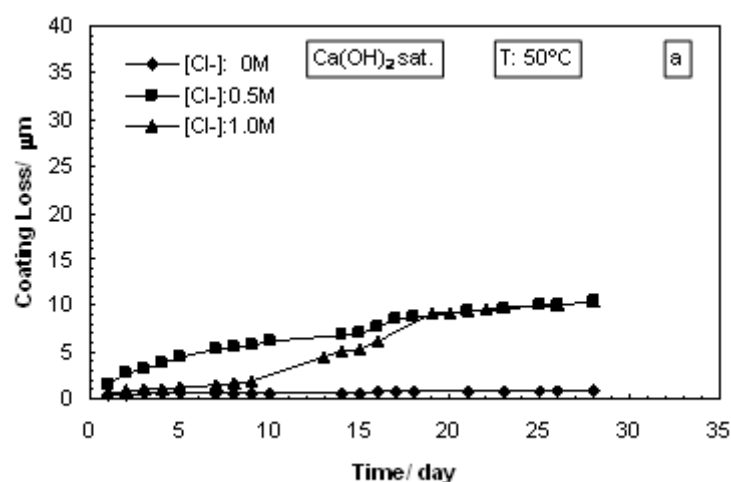


Figure IV.87. Galvanized coating loss in alkaline media polluted with chlorides at  $5^\circ\text{C}$ .  
a) pH 12.5, b) H 13.2 and c) pH 13.5.

Al aumentar la temperatura del medio a 50°C, los valores de pérdida de capa calculados se representan en las figuras IV.88a, IV.88b, IV.88c. Se puede advertir como en el acero expuesto a esta temperatura no se pierde el recubrimiento galvanizado durante el tiempo de ensayo. En los medios de menor alcalinidad las pérdidas de capa no suponen más de 10µm para ninguno de los medios de exposición, indicando la alta resistencia frente al ataque del ión cloruro del acero. Solamente se registran altos valores de pérdida de capa galvanizada en el medio de mayor alcalinidad (~ 35 µm) provocadas por los altos valores de densidad de corriente durante los dos primeros días donde tiene lugar la etapa de evolución de hidrógeno, una vez superada esta etapa la pérdida de capa se minimiza detectándose un cambio brusco en la pendiente, manteniéndose constante hasta el final del ensayo.



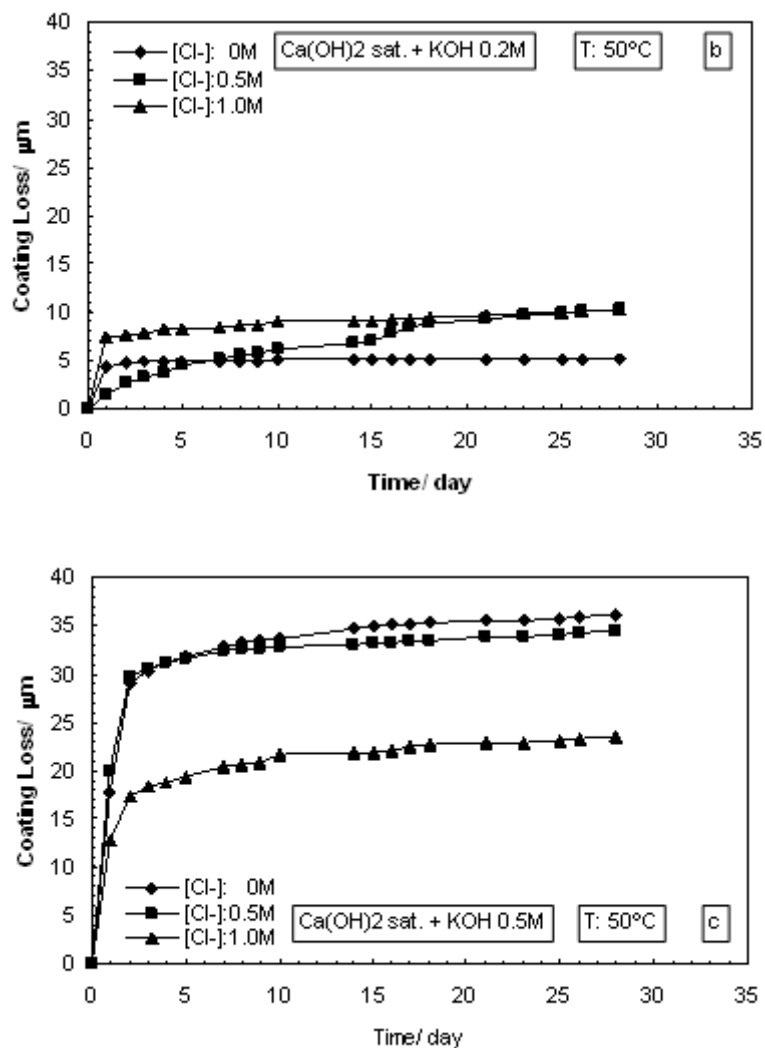


Figure IV.88. Galvanized coating loss in alkaline media polluted with chlorides at 50°C. a) pH 12.5, b) H 13.2 and c) pH 13.5.

Para comprobar que el recubrimiento galvanizado no se ha agotado en el medio de mayor pH (a 50°C) tal y como se deduce de los resultados de la figura IV.88c, se muestran las fotografías tomadas de los aceros una vez decapados en la figura IV.89. A la vista de éstas es evidente que no se ha consumido por completo el recubrimiento galvanizado, aunque aparecen zonas de acero base en la superficie de exposición. El acero base no parece haber sido atacado por el ión cloruro, esto puede ser debido a la acción como ánodo de sacrificio del Zn que queda sin disolverse.

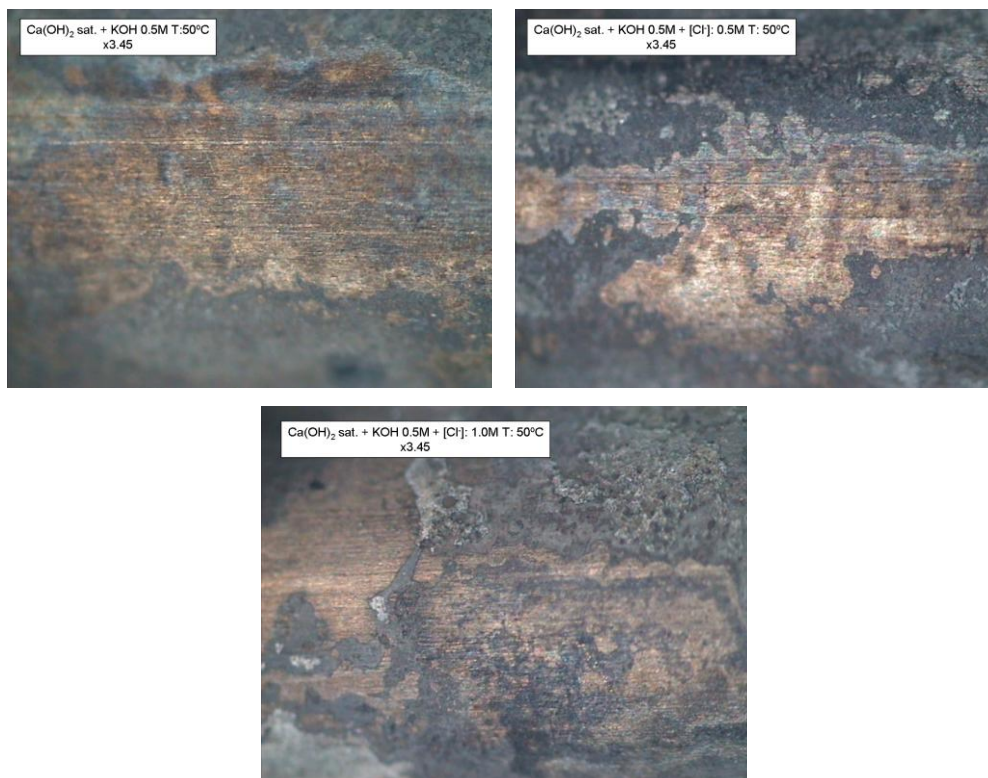


Figure IV.89. Galvanized surface after 30 days exposed at 50°C in several alkaline media polluted with chlorides.

Se ha realizado el cálculo de las velocidades de disolución de capa galvanizada para los medios a distintas temperaturas, en las figuras IV.90a y IV.90b se presentan estos valores frente a la relación  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  y al pH del medio.

En la representación frente al pH los valores más bajos los presentan los medios sin cloruros estando los valores situados en torno a los  $10^{-7}$   $\mu\text{m/s}$ , indicando la pasivación del material después del cese del proceso de evolución de hidrógeno. La presencia de cloruros en el medio supone un aumento de uno y dos órdenes de magnitud indicando que la pasivación en presencia de cloruros es más lenta.

La representación en función de la relación  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  no muestra ninguna tendencia específica en los valores de velocidad de disolución al variar la temperatura del medio de exposición. Esto indica que el umbral de cloruros que soporta el acero galvanizado, aún variando la temperatura, es superior al acero convencional en las mismas disoluciones a 25°C.

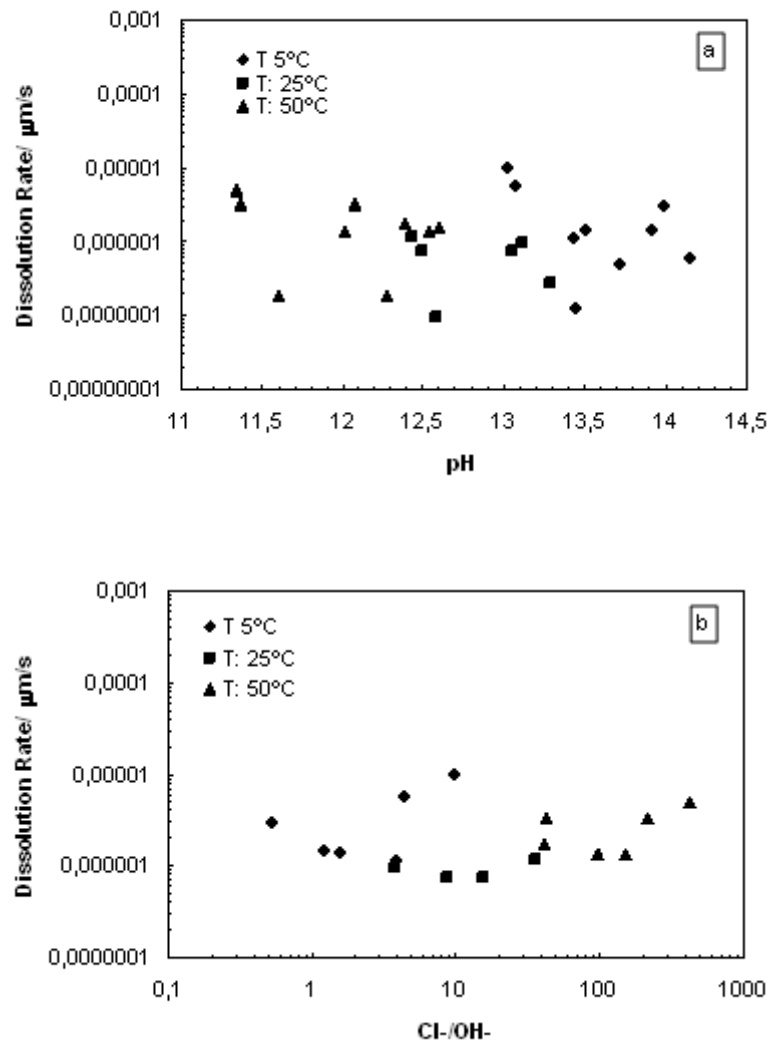


Figure IV.90. Dissolution Rate of galvanized coating during passivation process versus:  
a) pH media and b)  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  ratio.

#### IV.1.3.7. Influencia de la carga mecánica externa en la etapa de evolución de hidrógeno.

Teniendo en cuenta que la mayor pérdida de capa galvanizada se produce durante el proceso de evolución de hidrógeno, se ha centrado el estudio de la influencia del estado tensional sobre esta etapa. Para ello se ha registrado el potencial de corrosión, y se han realizado medidas de la resistencia a la polarización en los materiales galvanizados AG1 y TG2. En la figura IV.91 se muestra la evolución del potencial de corrosión en los diferentes medios estudiados para el tendón TG2 (tendón galvanizado



capa 145 $\mu$ m). El estudio se ha llevado a cabo durante las primeras 48 horas de puesta en contacto con el medio, ya que experiencias previas con aceros galvanizados de pretensado han detectado que es el tiempo máximo registrado para la etapa de evolución de hidrógeno dependiendo del tipo de cemento [Raharinaivo A. 1974].

En la gráfica de evolución del potencial de corrosión para el tendón TG2, se ha delimitado con una línea discontinua los potenciales en los cuales por debajo de ese valor se produce la evolución de hidrógeno. A partir de esos valores la evolución de hidrógeno cesa y comienza la pasivación de la superficie galvanizada [Porbaix, MC 1967, Andrade C. 2004, González J.A. 1986].

Los tendones tensados al 80% presentan similar comportamiento que sin estar sometidos a carga y se confirma la dependencia de la respuesta del galvanizado con el pH del medio de exposición, anteriormente observado. Para ambos materiales galvanizados el comportamiento es análogo, ya que ambos exponen su capa  $\eta$  de igual composición química (99,9% Zn) a los mismos medios alcalinos, y la mayor o menor duración de la etapa de evolución de hidrógeno dependerá principalmente del pH del medio de exposición y de la diferente geometría y superficie de exposición que presentan (alambre individual y tendón de siete alambres trenzados helicoidalmente). Aunque la etapa de evolución de hidrógeno es algo mayor con carga que sin carga.

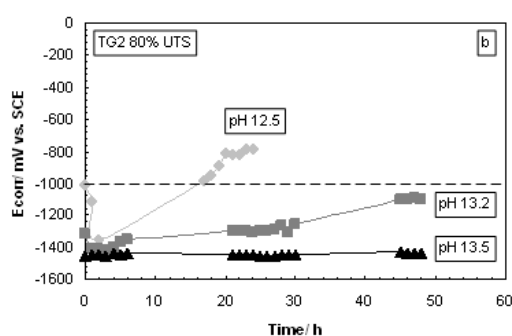


Figure IV.91. Ecorr evolution in different alkaline media in TG2 galvanized material.

En los experimentos realizados en los medios de pH 12,5 y 12,8, la etapa de evolución de hidrógeno registrada en los alambres (AG1) se alcanza entre 3 y 6 horas, sin embargo los valores registrados de duración de la etapa de evolución de hidrógeno

en el tendón son ligeramente superiores, entre 14-17 horas. Estos valores son orientativos, ya que la reproducibilidad del ensayo es baja y varía dependiendo no sólo del medio, sino también del estado superficial del recubrimiento.

Sin embargo, cuando los materiales galvanizados AG1 y TG2 están en contacto con el medio de mayor alcalinidad (pH 13,5), los dos aceros presentan el mismo comportamiento situándose los valores de corrosión en torno a -1400mV vs. SCE durante todo el ensayo, ya que la etapa de evolución de hidrógeno no se inhibe.

La poca reproducibilidad de la duración de la etapa de evolución de hidrógeno es común en este material, sobre todo cuando está expuesto al medio de pH 13,2, en la bibliografía aparecen valores muy dispares de duración de evolución de hidrógeno en armaduras de acero galvanizado [Blanco M.T. 1984, Andrade C. 1996].

En el caso de este estudio se han tomado valores medios de duración de la etapa de evolución de hidrógeno para los tres materiales con el fin de simplificar, estos valores se presentan en la tabla IV.22:

Table IV.22. Hydrogen evolution length of galvanized steel under 80%UTS exposed in several alkaline media.

	t H <sub>2</sub> ev/ hours
pH 12.5	6
pH 12.8	<48
pH 13.2	48
pH 13.5	---

Con el fin de detectar la influencia del nivel de carga a la que se somete el acero durante las primeras 48 horas de exposición se ha representado en la figura IV.92, los valores de densidad de corriente obtenidos en el alambre AG1 en los distintos medios alcalinos con y sin carga mecánica externa.

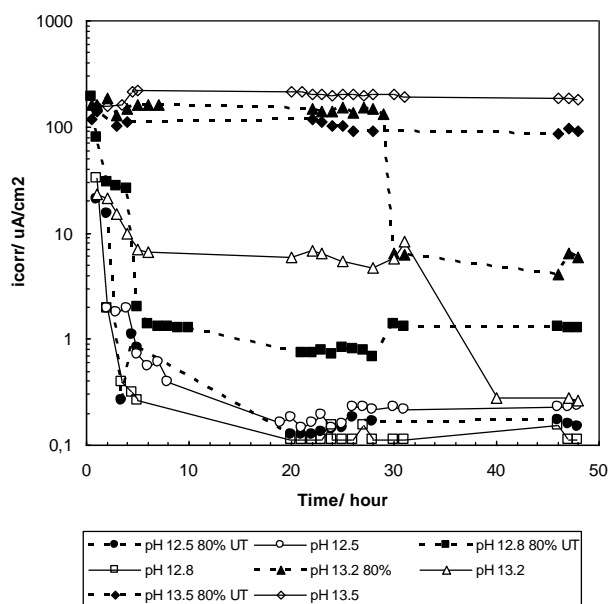


Figure IV.92. Current density evolution of Gavanized wire submitted at 80% UTS and without load, exposed in several alkaline media.

La densidad de corriente registrada bajo carga del acero galvanizado es el mismo que en el caso de no estar sometido a ella en los menores pH (12,5 y 12,8). Las cinéticas se hacen menores conforme descende el pH del medio y aumenta el contenido en calcio en la disolución. En ambos materiales hay dos procesos bien diferenciados, por un lado la etapa de evolución de hidrógeno y por otro la pasivación del acero. Los mayores valores de densidad de corriente se registran durante la etapa de evolución de hidrógeno, obteniendo en esta etapa altos valores de densidad de corriente, y las icorr son mayores cuando están sometidos a carga externa a pH 13,2 y 13,5.

Con el fin de poder comparar más detalladamente la influencia de la carga sobre el proceso de evolución de hidrógeno, en la figura IV.93a y IV.93b se ha cuantificado la carga total (Q) del proceso durante el tiempo de exposición y la carga durante la etapa de evolución de hidrógeno cuando el acero está sometido y sin someter a carga mecánica.

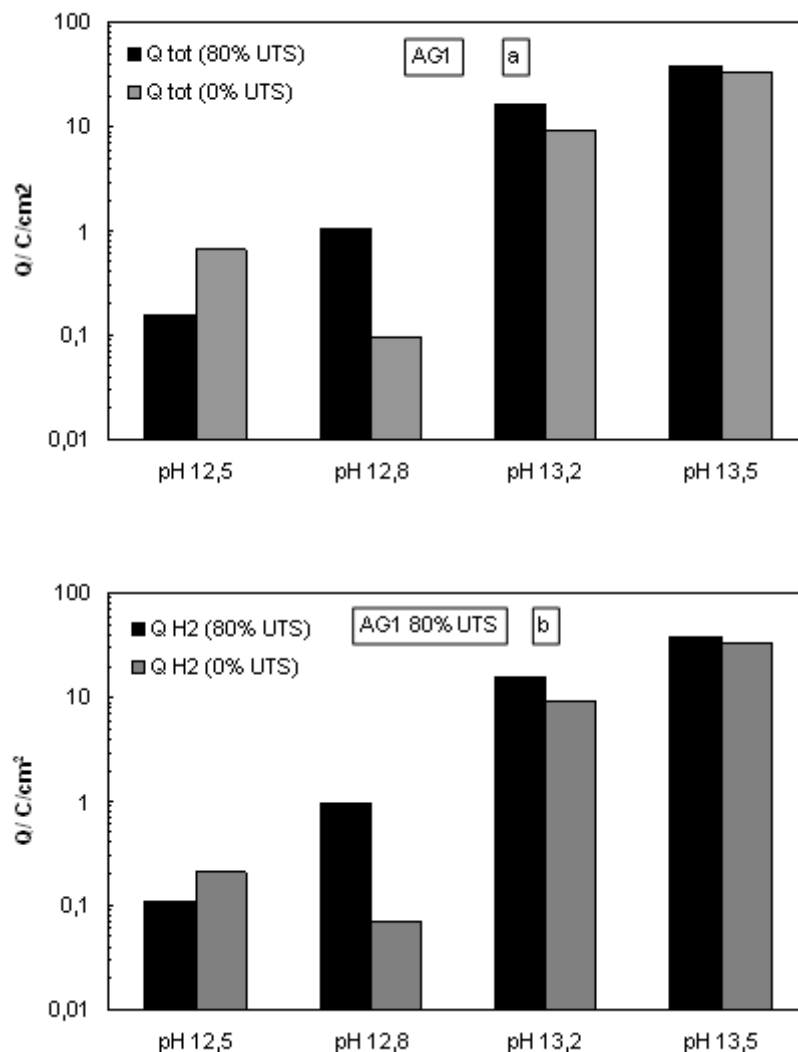


Figure IV.93. Electrochemical charge calculated during the experiment. a) total charge during 48 hours ( $Q_{tot}$ ) and b) during the hydrogen evolution stage ( $Q_{H_2}$ ).

Puede observarse en la figura IV.86 como durante la etapa de evolución de hidrógeno la carga electroquímica ( $Q$ ) es mayor en todos los pH cuando el acero está bajo carga mecánica. En general los valores de carga aumentan conforme aumenta el pH del medio, ya que baja la concentración de calcio en disolución y la formación de la capa pasiva hidroxizincato está menos favorecida, aumentando de esta forma la disolución de Zn y la generación de hidrógeno.

En los medios de pH 13.2 y 13.5 cabría esperar valores similares de carga ( $Q$ ) ya que en ambos medios el acero no llega a pasivarse durante las 48 horas, pero los valores muestran como la carga ( $Q$ ) durante el periodo de exposición es menor en pH 13,2 que

en pH 13,5. Esto puede ser debido a que en el caso de pH 13,2 la evolución de hidrógeno no se produce en toda la superficie galvanizada ya que la mayor presencia de calcio favorece la formación de la capa de hidroxizincato en zonas aisladas. Esta capa al no formarse de forma homogénea, no cubriría toda la superficie de forma continua, y permitiría la evolución de hidrógeno en las zonas de la superficie que aún no han sido recubiertas por hidroxizincato, pudiéndose registrar valores de potencial por debajo de -1000mV vs. SCE (aunque no tan catódicos como en el caso de 13,5). Solamente cuando toda la superficie está recubierta se inhibe la evolución de hidrógeno y el potencial de corrosión se ennoblecce por encima de -1000mV vs. SCE.

Durante la etapa de evolución de hidrógeno se disuelve parte de la capa galvanizada, el hidrógeno generado durante la reacción catódica, previo a formarse hidrógeno molecular, puede quedar adsorbido sobre la superficie y penetrar hacia el acero base. La pérdida de capa galvanizada durante el proceso de evolución de hidrógeno facilitaría la difusión del hidrógeno absorbido y su llegada al acero base, aumentando el riesgo de sufrir fenómenos de fragilización.

A partir de los valores de carga electroquímica (Q) se ha calculado de forma teórica el volumen de hidrógeno que se genera en este proceso. El valor teórico del volumen de hidrógeno generado se ha calculado mediante la Ley de los Gases Ideales (ec. IV.1), siendo P la presión (1atm), R la constante de los gases ideales ( $0.082 \text{ atm L mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), T temperatura 298°K y n el número de moles de hidrógeno. Los valores del volumen de hidrógeno generado y los tiempos de duración de la etapa de evolución, se presentan en la tabla IV.23.

$$PV = nRT \quad (\text{ec. IV.1})$$

En los medios más alcalino (pH > 13,2) es donde se genera mayor cantidad de hidrógeno debido a que no se produce la pasivación por la baja cantidad de calcio en el medio, y no se inhibe la evolución de hidrógeno sobre su superficie del galvanizado. Aunque se ha considerado que toda la carga (Q) registrada es debida a la formación de hidrógeno molecular, una pequeña parte de este hidrógeno generado no se recombinará y podrá difundir hacia el acero [Riecke E., 1978]

Table IV.23. Volume of hydrogen generated during hydrogen evolution process, and length of the stage.

	80% UTS		0% UTS	
pH	t ev./ h	V (H <sub>2</sub> )/ ml	t ev./ h	V (H <sub>2</sub> )/ ml
12.5	4	0.02	5	0.02
12.8	5	0.11	3.5	0.01
13.2	48	2.92	48	1.16
13.5	48	5.64	48	4.21

También mediante la ley de Faraday se han calculado los valores de pérdida de recubrimiento galvanizado, en la figura IV.94 se ha representado la pérdida de capa frente al tiempo de exposición cuando el acero estaba sometido y sin someter a carga.

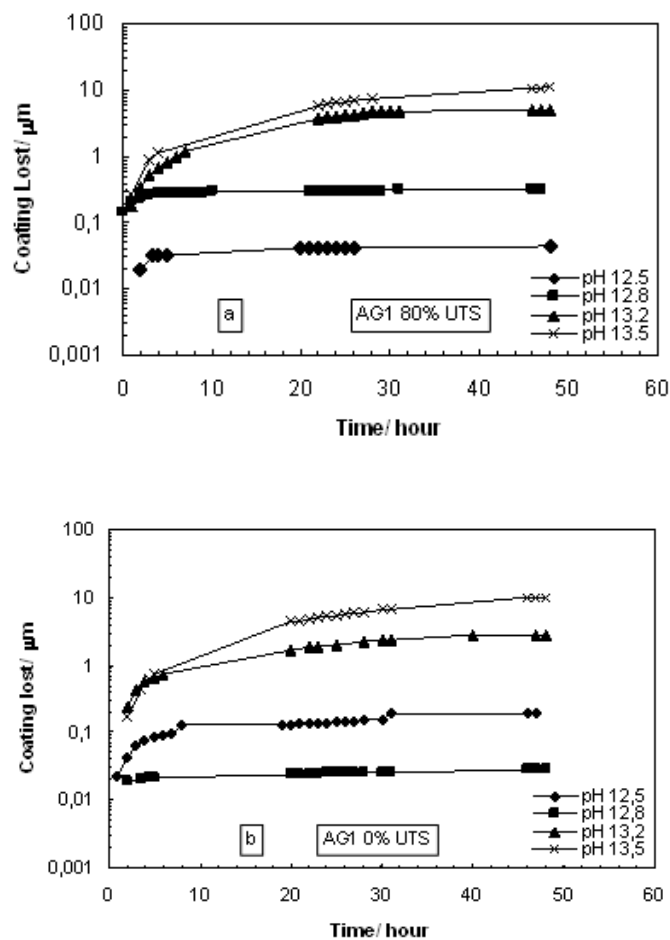


Figure IV.94. Coating lost calculated during the exposition time. a) AG1 submmited at 80% UTS. b) Without submission at external load.

El acero galvanizado en el medio más alcalino (pH 13,5) con y sin carga (0 y 80% carga máxima) pierde en torno a las 10 micras de sección durante la etapa de evolución de hidrógeno (48horas). En el caso bajo carga ( $80\%\sigma_{\max}$ ) esta pérdida va reduciéndose conforme desciende el pH del medio (acortándose la duración de la etapa de evolución de hidrógeno), llegando a ser despreciable ( $0,045\mu\text{m}$ ) en el caso de menor pH estudiado (pH 12,5).

Las pérdidas de sección del recubrimiento galvanizado encontradas en el medio más alcalino cuando el acero está sometido al 80% de su carga máxima, no supondrían una pérdida de recubrimiento galvanizado significativa en el caso del material galvanizado TG2, sin embargo, en el caso del alambre de menor espesor de capa (AG1-TG1) supone una elevada proporción de recubrimiento galvanizado perdido, en particular de la capa exterior de Zn. Los valores de pérdida de capa porcentual respecto a los diferentes pH para los dos aceros se presentan en la tabla IV.24.

Table IV.24. Porcentual galvanzied coaintg loss in working materials AG1 and TG2.

	Galv. coating lost AG1/ % (35 $\mu\text{m}$ )	Galv. coating lost TG2/ % (145 $\mu\text{m}$ )
pH 12.5	0.1	0.03
pH 12.8	0.9	0.2
pH 13.2	14	3
pH 13.5	31	7

Para el alambre AG1 y para el tendón TG1, la pérdida calculada en el medio de mayor alcalinidad supone la pérdida de la mayor parte de su capa exterior de Zn puro (suponiendo un espesor de capa uniforme), pero tal y como se ha observado en los experimentos realizados con este material presenta dispersión en el espesor de capa galvanizada, por lo que durante la etapa de evolución de hidrógeno puede dejar al descubierto las fases aleadas de hierro, e incluso del acero base. En el material con mayor capa galvanizada (140 $\mu\text{m}$ ) la pérdida de ésta en el medio más agresivo apenas supone la pérdida del 8% de su capa exterior de Zn puro ( $\eta$ ).

## **IV. 2. Estudios de fragilización por Hidrógeno y Corrosión Bajo Tensión, en aceros inoxidables y galvanizados de alta resistencia.**

### **IV.2.1. Estudio del riesgo a sufrir procesos de fragilización por hidrógeno en acero galvanizado de alta resistencia.**

Los ensayos propuestos se han basado en afrontar el riesgo de fragilización por hidrógeno del acero galvanizado de pretensado desde la perspectiva de las condiciones de la puesta en servicio del material. Así se ha evaluado el riesgo a sufrir procesos de fragilización durante las primeras horas en contacto del acero galvanizado con el medio alcalino cuando la etapa de evolución de hidrógeno tiene lugar. El estudio se ha llevado a cabo con los tres materiales galvanizados (AG1, TG1 y TG2), con el fin de comparar también el efecto del espesor del recubrimiento galvanizado.

Una vez definida la influencia del tiempo de evolución de hidrógeno cuando el acero se encuentra sometido a carga mecánica, se ha medido la presencia de hidrógeno acumulado en el tendón y se ha evaluado la variación de las propiedades mecánicas del acero galvanizado con el fin de determinar la alcalinidad del medio, el nivel de carga mecánica y el tiempo de exposición crítico para que tenga lugar el proceso de fragilización en los distintos aceros galvanizados de pretensado.

#### **IV.2.1.1. Determinación cualitativa del hidrógeno acumulado en el alambre galvanizado expuesto a medios alcalinos bajo carga mecánica.**

Se ha analizado si el hidrógeno generado durante las primeras horas de la puesta en contacto del material galvanizado con los diferentes medios alcalinos ha penetrado dentro del acero galvanizado. Para realizar estos ensayos se han utilizado los tendones tipo TG1 y TG2 sometidos al 80% de su carga máxima y expuestos a medios alcalinos de pH 12,5, 12,8, 13,2 y 13,5 y se han fijado tiempos de exposición con el fin de comparar los resultados de forma común para los dos materiales. Los tiempos de exposición utilizados han sido 6, 24 y 48 horas.

Los valores de volumen de hidrógeno acumulado en TG1 y TG2 obtenidos por este método descrito en la parte experimental se han representado en la figura IV.95



frente al pH del medio de exposición y junto a cada punto se detalla el tiempo que ha estado expuesto al medio alcalino. Se realizó un ensayo de referencia con tendones TG1 y TG2 sin exponer al medio pero sometido al 80% de su carga máxima, presentando un valor de 0,5ml/100g, tomándose éste como el error del dispositivo.

Comparando los valores obtenidos para ambos tendones galvanizados se observa como en el que poseía menor capa galvanizada (TG1) se obtienen mayores valores de hidrógeno acumulado que en el de mayor espesor de capa galvanizada (TG2). Este fenómeno podría ser debido a que el recubrimiento galvanizado actúa como barrera para la entrada de hidrógeno en el acero galvanizado, y cuanto mayor sea este espesor menor cantidad de hidrógeno podrá difundir hasta el acero.

La mayor parte del hidrógeno generado se recombina en hidrógeno molecular y va directamente al medio, pero parte de este hidrógeno atómico no se combina pudiendo absorberse en el recubrimiento y difundir hacia al acero base atravesando la capa exterior  $\eta$  de Zn puro y las subcapas aleadas. Ambas subcapas galvanizadas presentan imperfecciones tales como poros y microgrietas, en las cuales el hidrógeno difundido puede quedar atrapado [J. Carpio 2009] evitando así la llegada al acero base. Una vez que el hidrógeno atómico logra atravesar la capa galvanizada puede llegar al interior del acero galvanizado quedando atrapado en la red metálica del acero [Sánchez J. 2007, Castellote M. 2006] llegando a fragilizar al material. Cuanta mayor cantidad de hidrógeno logre alcanzar el acero base, mayor probabilidad habrá de que los fenómenos de fragilización tengan lugar.

En principio, cuanto mayor espesor tenga la capa galvanizada mayor cantidad de hidrógeno podría quedar atrapado en ella y menor cantidad podría llegar a difundir hasta el acero. Este hecho podría explicar los mayores valores de hidrógeno medidos en el acero de menor capa galvanizada (TG1) que en (TG2), donde la mayor parte del hidrógeno atómico que penetra quedaría atrapado en el galvanizado.

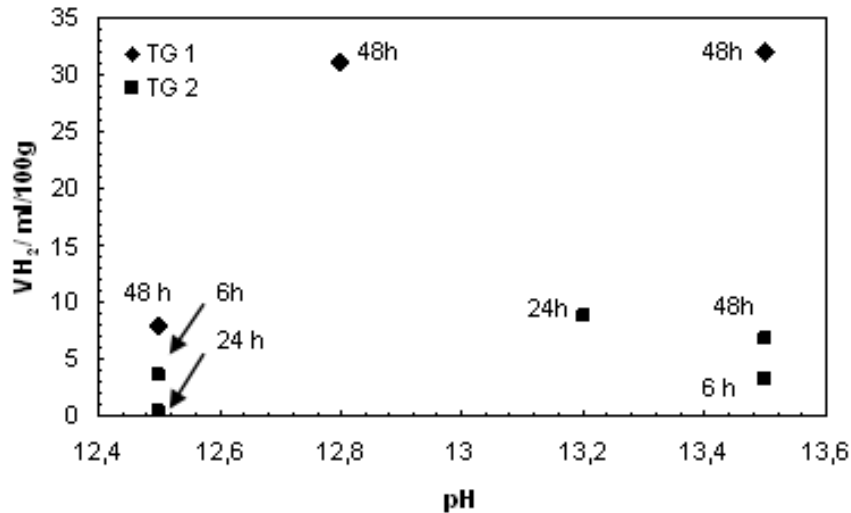


Figure IV.95. Hydrogen accumulated inside the galvanized steel after exposition in alkaline media at 80% UTS.

En el tendón TG1 se detecta un aumento en la cantidad de hidrógeno acumulado desde pH 12,5 a pH 12,8, aumentando levemente para el caso de exposición al medio de pH 13,5. El máximo de acumulación de hidrógeno se registra para el medio más alcalino ya que es en este medio donde la evolución de hidrógeno se prolonga más en el tiempo y es más vigorosa.

Los valores de hidrógeno acumulados en el tendón TG2 son inferiores que en TG1 tal y como puede observarse en la figura IV.95, no superándose en ningún caso los 10ml/100g. Hay un leve aumento en los valores de hidrógeno al aumentar el pH del medio de exposición aunque menos pronunciado que en el tendón TG1, indicando el mayor efecto de barrera contra la difusión del hidrógeno hacia el acero que posee el mayor espesor de capa galvanizada.

El hidrógeno móvil detectado es muy inferior al hidrógeno total generado durante el proceso de evolución de hidrógeno calculado desde la carga electroquímica que se genera en esta etapa. Esto es debido a que sólo una pequeña parte del hidrógeno atómico generado llega a absorberse en el acero antes de formar hidrógeno molecular. En las tablas IV.24, IV.25 se incluyen los valores teóricos de hidrógeno generado y los detectados dentro del acero.

Table IV.24. Theoretical and experimental hydrogen content for TG1 galvanized steel.

TG1		
pH media (exposition time/h)	Accumulated Hydrogen ml/100g	Teorethical Hydrogen ml/100g
pH 12.5 (48h)	8	4
pH 12.8 (48h)	31	585
pH 13.5 (48h)	32	1130

Table IV.25. Theoretical and experimental hydrogen content for TG2 galvanized steel

TG2		
pH media (exposition time/h)	Accumulated Hydrogen ml/100g	Teorethical Hydrogen ml/100g
pH 12.5 (6h)	3.6	5
pH 12.4 (24h)	0.3	5
pH 13.2 (24h)	8.8	337
pH 13.5 (6h)	3.2	180
pH 13.5 (48h)	6.8	1130

En el caso del tendón TG2 se aprecia una tendencia general de aumento de hidrógeno acumulado conforme aumenta el tiempo de exposición y la alcalinidad del medio. En el tendón expuesto al medio de pH 12,5 se detecta mayor cantidad de hidrógeno acumulado a tiempos de exposición más cortos, una posible explicación a este fenómeno es la duración de la etapa de evolución de hidrógeno en este medio. La etapa de evolución de hidrógeno en el medio de pH 12,5 está en torno a las 3 horas, inferior al tiempo de exposición al medio. Al estar más tiempo expuesto el tendón al medio alcalino el hidrógeno móvil (que no ha quedado atrapado dentro en la red cristalina del acero y del propio recubrimiento galvanizado) podría sufrir un fenómeno de retrodifusión desde el acero hacía el medio, de ahí que se encuentren valores de hidrógeno acumulado a 24 horas menores que a 6 horas de exposición. Conforme se alcanza el tiempo de evolución de hidrógeno al aumentar el pH del medio, el volumen

de hidrógeno detectado aumenta llegando a un máximo de acumulación en torno a los 7ml/100g, valor inferior al encontrado en el caso del tendón TG1, en el que se llegaron a detectar hasta 32ml/100g.

Los valores de hidrógeno acumulado dentro de los alambres de tendón muestran que el tendón con menor capa galvanizada (TG1) sería el que presenta mayor riesgo de sufrir fenómenos de fragilización, tal y como se dedujo de los valores teóricos calculados de volumen de hidrógeno (11ml/100g aprox) y de pérdida de capa galvanizada (30%). En la figura IV.96. se ha comparado el volumen de hidrógeno acumulado medido en el acero con la carga electroquímica generada durante el proceso de evolución de hidrógeno para ambos aceros galvanizados TG1 y TG2.

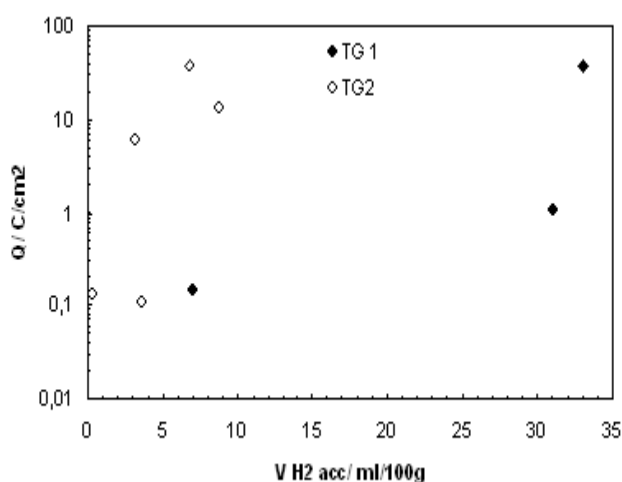


Figure IV.96. Relationship between charge during the hydrogen evolution process and the volume hydrogen accumulated inside the steel.

Como puede observarse en la figura IV.96 los dos materiales presentan un comportamiento diferente, para los mismos valores de carga generada durante el tiempo de exposición se encuentran distintos valores de hidrógeno acumulado. Estos valores de hidrógeno acumulado tienden a aumentar conforme aumenta la densidad de carga electroquímica durante el tiempo de exposición del acero galvanizado en el medio alcalino.

La diferencia de volumen máximo acumulado en ambos materiales se asocia al papel que juega el espesor de capa galvanizada, ya que tal y como se ha explicado

anteriormente las subcapas aleadas presentan huecos y microgrietas que podrían atrapar el hidrógeno, limitando de esta forma el transporte hasta el acero. Es decir, la capa galvanizada actuaría como barrera para la difusión del hidrógeno hacia el acero base de alta resistencia.

#### **IV.2.1.2. Fragilización inducida por el medio alcalino en el acero galvanizado.**

Se han realizado ensayos mecánicos hasta rotura con el acero galvanizado expuesto a los diferentes medios alcalinos para determinar la variación de las propiedades mecánicas inducidas por la presencia de hidrógeno acumulado en el acero, y así corroborar las hipótesis deducidas de los resultados de densidad de corriente e hidrógeno acumulado, es decir comprobar si al aumentar el pH del medio y el tiempo de exposición, el riesgo de aparición de fenómenos de fragilización también aumenta. Los ensayos mecánicos se han realizado con los tres materiales galvanizados AG1, TG1 y TG2, y se han considerando las siguientes variables:

- El tiempo de exposición,
- El pH del medio alcalino,
- Diferentes niveles de carga.

Por otro lado se han aplicado dos procedimientos de rotura para detectar la acción de las variables estudiadas en las propiedades mecánicas:

Método 1. Exposición al medio alcalino y posterior rotura fuera del medio, utilizando una velocidad de tracción de 5MPa/s, tanto en tendones completos, como en aceros galvanizados individuales.

Método 2. Exposición al medio alcalino y posterior rotura dentro del medio de tendones, utilizando una velocidad de tracción lenta ( $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ).

#### IV.2.1.3. Influencia de la agresividad del medio de exposición.

Tanto los tendones, como los alambres galvanizados se expusieron bajo el 80% de su carga máxima dentro de los diferentes medios alcalinos, rompiéndose fuera del medio de exposición.

El tendón TG1 se expuso a medios de pH 12,5, 12,8 y 13,5 durante 48 horas. Una vez pasado el tiempo de exposición se desmontaron los tendones y se ensayaron los alambres. Los resultados de los ensayos de tracción se presentan en la figura IV.97, además de las curvas tensión-deformación de los aceros expuestos a los medios agresivos, también aparece la curva de referencia realizada en los alambres de un tendón sometido durante 48 horas a carga pero sin estar expuesto a ningún medio alcalino.

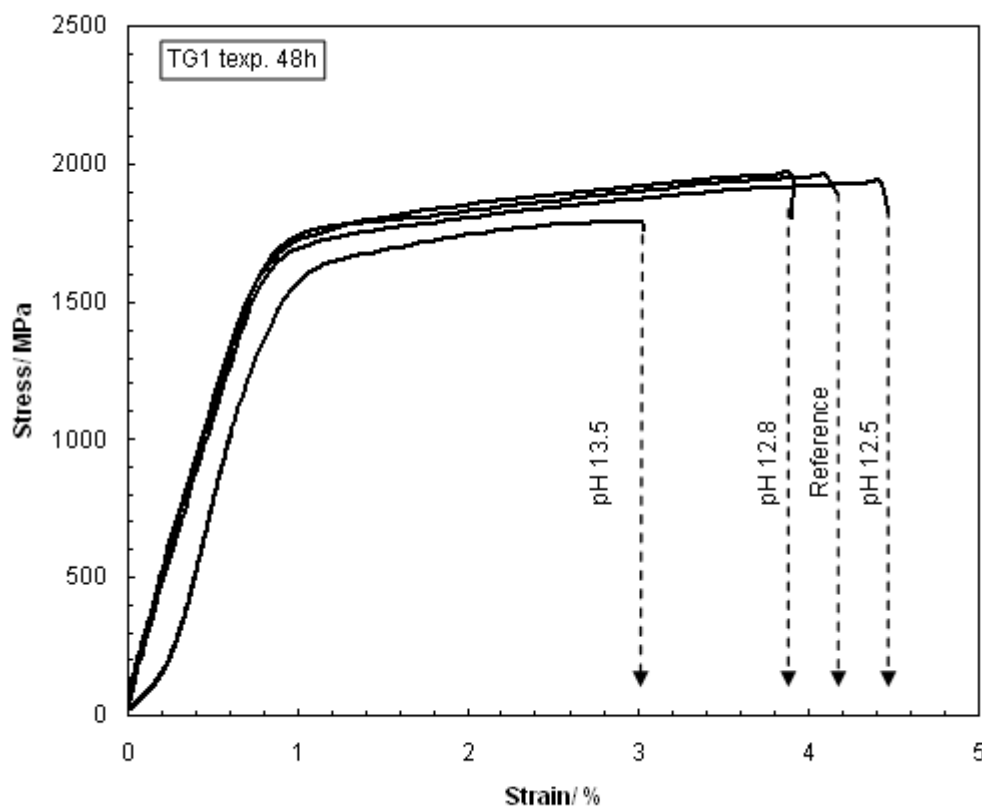


Figure IV.97. Stress-Strain curves of TG1 exposed during 48 hours at several alkaline media.

Las curvas tensión-deformación obtenidas y representadas en la figura IV.97 muestran como a medida que aumenta el pH del medio disminuye la elongación del material. Los alambres expuestos a los medios de pH 12,8 y 12,5, presentan valores de elongación similares a los encontrados en el ensayo de referencia, indicando que no se ha producido fragilización. Únicamente en el caso de exposición al medio alcalino de pH 13,5 aparece una disminución significativa en los valores de elongación y en menor proporción en la carga máxima del acero. Esta reducción supone una disminución del 35% de la elongación respecto al ensayo de referencia, indicando que el acero ha sufrido fenómenos de fragilización por hidrógeno inducidos por la exposición al medio de elevada alcalinidad.

Con el fin de conocer si el hidrógeno difundido ha conseguido alcanzar también el acero central del tendón fragilizándolo, se ha ensayado el tendón completo y se han roto los alambres de forma individual (fuera del medio). Las curvas tensión-deformación obtenidas se han representado comparando con el acero de referencia en la figura IV.98. Los resultados confirman que no todos los alambres del tendón parecen estar afectados de igual forma por el medio.

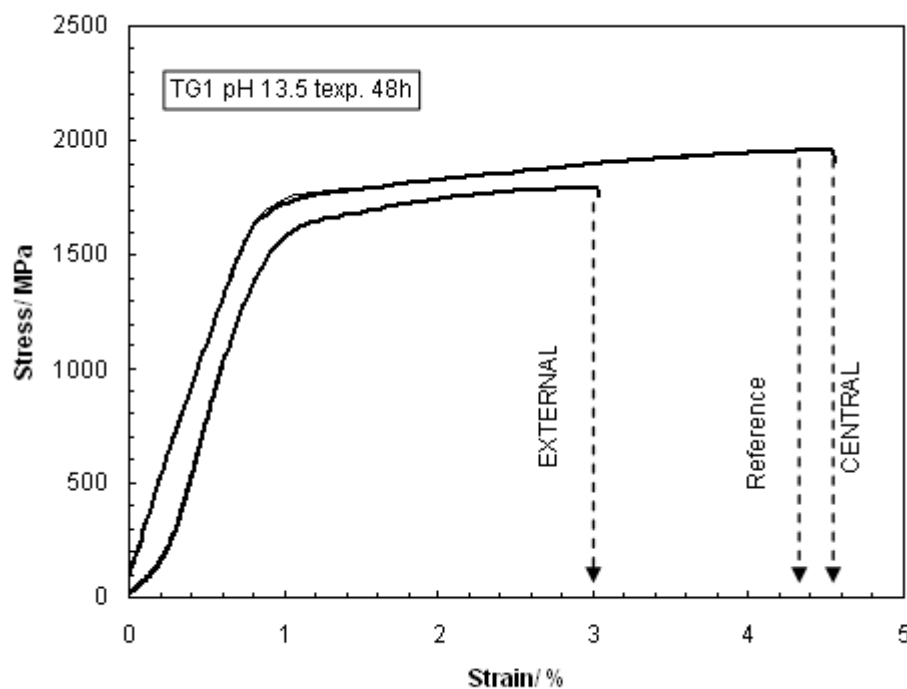


Figure IV.98. Stress-Strain curves of external and central wires of TG1.

La rotura del alambre central muestra como el hidrógeno no ha llegado a fragilizar al alambre central y el daño se restringió a los alambres exteriores, que son los que quedan directamente expuestos al medio alcalino.

Del mismo modo que para el tendón TG1 se han realizado ensayos de tracción con el alambre individual AG1 tras los diferentes tiempos de exposición, con el fin de confirmar el comportamiento observado en el tendón TG1, ya que ambos aceros galvanizados tienen el mismo espesor de capa.

A partir de los resultados de las curvas tensión-deformación obtenidas, se ha relacionado la reducción de sección relativa, parámetro específico que refleja la existencia o no de fragilización, frente a los pH alcalinos de exposición. La aparición de fenómenos de fragilización se manifiesta por una reducción de área por debajo del rango de confianza de los valores encontrados en el ensayo de referencia. Los resultados del ensayo se exponen en la figura IV.99.

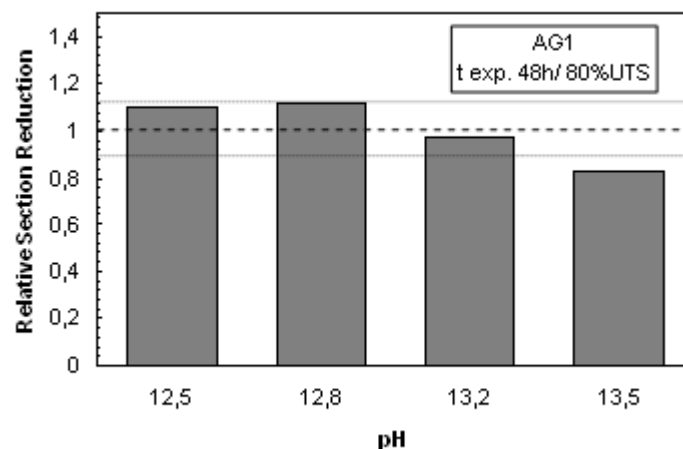


Figure IV.99. Relative cross section reduction determined in AG1 exposed at several pH during 48hours.

La gráfica muestra menor reducción relativa de sección conforme aumenta el pH del medio de exposición y la cantidad de hidrógeno generado. Signos evidentes de fragilización, que confirma lo encontrado en el ensayo para el tendón completo TG1, cuando el acero estuvo expuesto al medio más alcalino (pH 13,5) durante 48horas.



#### IV.2.1.4. Influencia del espesor de capa galvanizada.

Con el fin de estudiar la influencia del espesor de capa galvanizada en el riesgo de sufrir fenómenos de fragilización se ha repetido la misma metodología para el tendón galvanizado con mayor capa galvanizada (TG2). Los resultados se presentan en la figura IV. 100 también se han analizado en función de la perdida relativa de área de fractura.

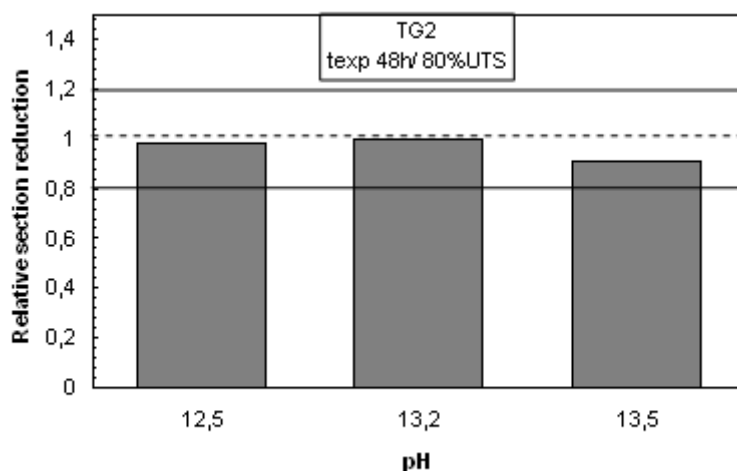


Figure IV.100. Cross section reduction determinated in TG2 wires exposed in several pH during 48hours at 80% UTS.

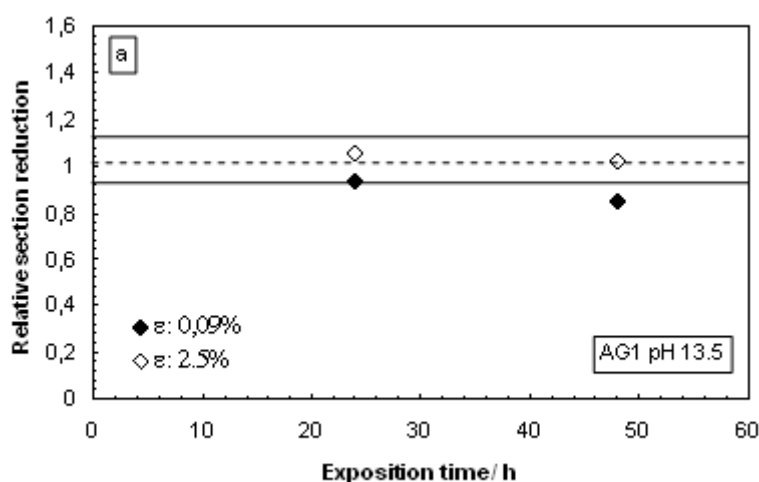
Tal y como se puede deducir de la figura, los alambres galvanizados TG2 están mucho menos afectados por el hidrógeno. Apenas hay variación en los valores de área de rotura al aumentar el pH del medio de exposición y sólo se detecta una reducción del 8%, cuando el acero está expuesto al medio más alcalino (48 horas). Estos valores de reducción relativa de sección de fractura están dentro del margen de dispersión de los valores encontrados para el ensayo de referencia, por lo que no se deduce que este acero haya sufrido fragilización.

Comparando los resultados obtenidos con los tres materiales galvanizados puede deducirse como el aumento del espesor de capa galvanizada inhibe la llegada del hidrógeno al acero base y ser capaz de inducir fenómenos de fragilización. En los aceros galvanizados con espesor de capa galvanizada menor (35 $\mu$ m) hay una clara influencia

del pH del medio de exposición. Al aumentar la alcalinidad y el periodo de evolución de hidrógeno, la pérdida de recubrimiento galvanizado no cesa, incrementando el riesgo a sufrir fragilización por hidrógeno en el acero base.

#### IV.2.1.5. Influencia del tiempo de exposición al medio alcalino y del nivel de carga.

Para evaluar tanto la influencia del tiempo de exposición al medio alcalino como el nivel de carga al que está sometido el acero se han realizado ensayos a carga constante con los materiales AG1 y alambres de TG2 exponiendo el acero al medio más alcalino (pH 13,5) durante 24 y 48 horas a dos niveles de carga distintos. Los niveles de carga se han definido en la zona de comportamiento elástico y plástico del acero, a 0,09% de elongación (equivalente al 80% de la carga máxima de rotura) y 2,5% de deformación respectivamente. Una vez superado el tiempo de exposición se llevaron a rotura los alambres fuera del medio. Los resultados para ambos materiales se presentan en las figuras IV.101a para AG1 y IV.101b para TG2.



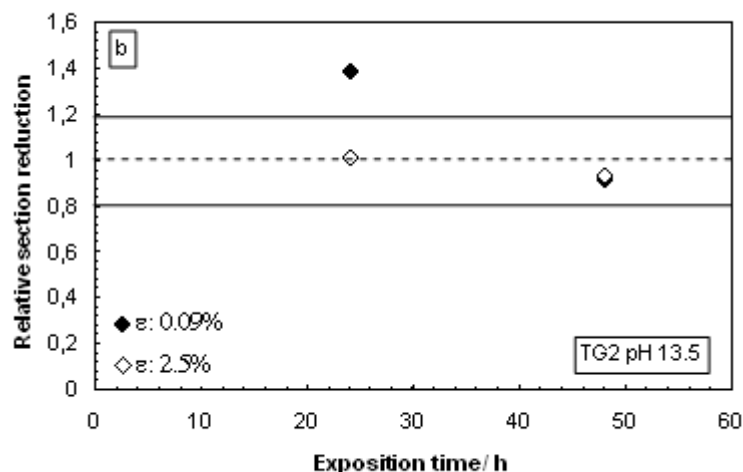


Figure IV.101. Relative section reduction of galvanized materials exposed in different time and stress levels in pH 13.5. a). AG1 and b) TG2.

Los valores obtenidos de reducción en área en los ensayos realizados manteniendo el acero en la zona plástica durante 24 horas al medio agresivo, no muestran respecto al referencia signos de haber sufrido fragilización cuando se han llevado a rotura. Aumentando el tiempo de exposición tampoco se han registrado variaciones relativas significativas de sección respecto al referencia. Estos resultados contrastan con los obtenidos en los aceros que fueron expuestos al medio alcalino en la zona elástica del acero ( $\epsilon$ : 0,09%), en los que sí se detecta fenómenos de fragilización en el caso del material con menor espesor de capa galvanizada (AG1).

Aún sufriendo la misma proporción de pérdida de capa galvanizada en los dos niveles de carga y el mismo volumen de hidrógeno generado, el riesgo a sufrir fenómenos de fragilización cuando el acero está expuesto al medio más agresivo (pH 13,5) en la zona plástica del acero parece desaparecer. Esto podría ser debido a la deformación plástica que sufre el acero, esta deformación produce dislocaciones en la red interna del material pudiendo crear nuevos espacios por donde el hidrógeno puede difundir sin quedar ocluido, evitando así los fenómenos de fragilización [Gopaliengar R 1984]. En la bibliografía se encuentran estudios de fragilización realizados con aceros convencionales de alta resistencia teniendo en cuenta el proceso de alcanzar las altas prestaciones mecánicas (deformación en frío, templado, revenido, hot rolling) y también vieron que los aceros deformados plásticamente son los menos propensos a sufrir

fenómenos de fragilización, debido a que la deformación plástica provoca la aparición de nuevas dislocaciones, evitando así que el hidrógeno quede atrapado en la red del acero [Harpejs G 1991].

En la figura IV.102 está representada la relación entre la pérdida de capa galvanizada del material AG1 durante 48 horas en los diferentes medios de exposición, respecto a la reducción en las propiedades mecánicas. Puede observarse como al aumentar la pérdida de capa galvanizada el fenómeno de fragilización se hace más crítico. La mayor pérdida de capa galvanizada se produce en el medio de pH 13,5, caso en el que la evolución de hidrógeno se mantiene durante todo el tiempo de exposición. En el medio más alcalino en el que se detecta el fenómeno de fragilización se ha encontrado una pérdida de capa galvanizada cercana a  $14\mu\text{m}$ , lo que indicaría la pérdida casi total de la capa exterior  $\eta$  de Zn puro en este acero.

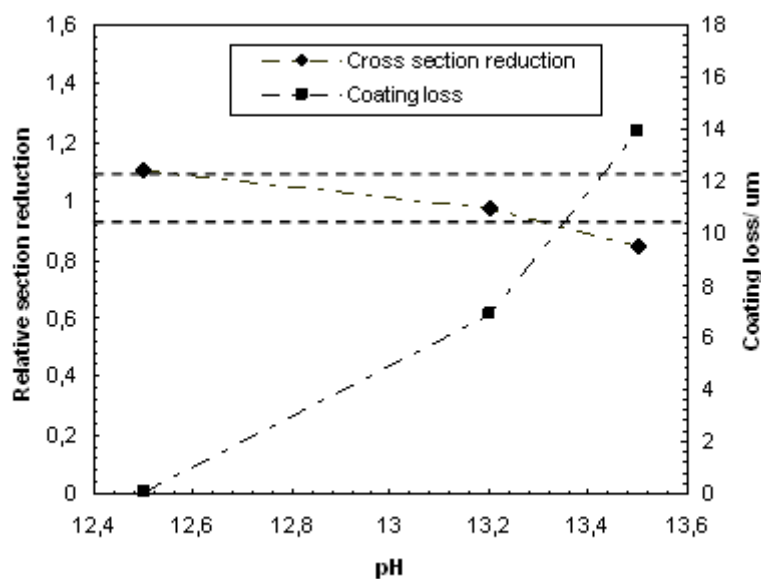


Figure IV.102. Correlation between galvanneal coating loss and hydrogen embrittlement process at several pH.

En base a los resultados mecánicos obtenidos, el medio de pH 13,5 es el más agresivo de las condiciones ensayadas, en el que pueden aparecer fenómenos de

fragilización cuando está sometido a carga mecánica en la zona elástica el acero (80%) habitual en las condiciones de servicio del material.

La influencia del tiempo de exposición (o tiempo de duración de la etapa de evolución de hidrógeno) en el medio alcalino más agresivo es relevante en relación al desarrollo de fenómenos de fragilización. Para ello los tendones TG1 (en los que se ha encontrado fenómenos de fragilización en sus alambres cuando se ensayaron de forma individual) se han sometido a carga constante del (80%) y se han llevado a rotura a tracción lenta dentro del medio para estudiar con más detalle la formación del fenómeno de fragilización. Los tiempos de exposición bajo carga previos al ensayo de rotura han sido 6, 24 y 48 horas y la velocidad de rotura  $10^{-7} \text{s}^{-1}$ . Las curvas tracción deformación registradas se exponen en la figura IV.103.

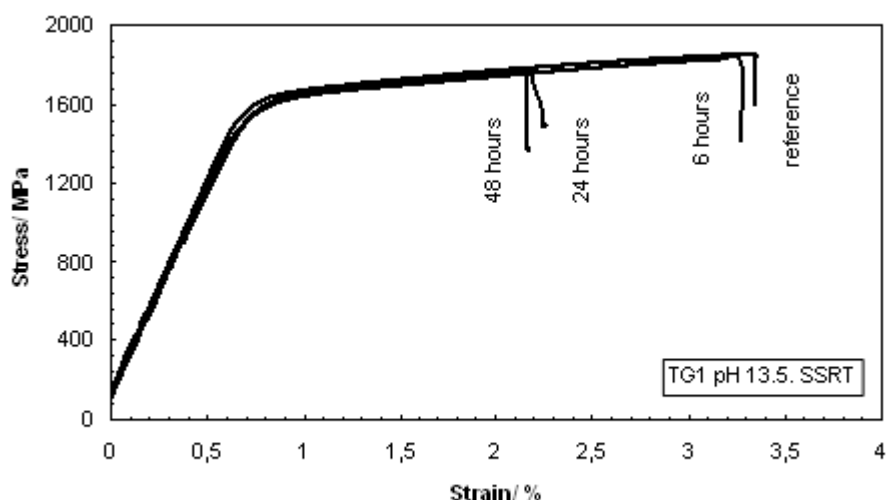


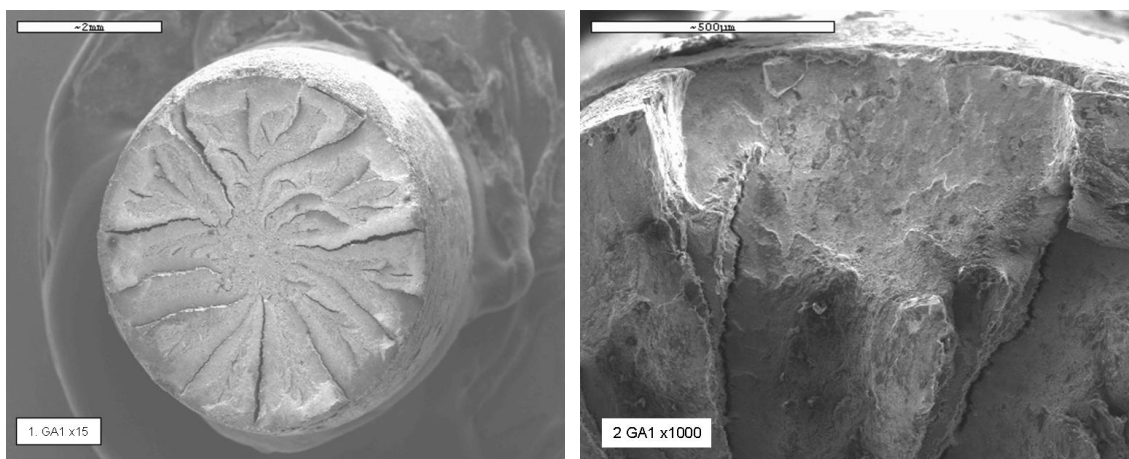
Figure IV.103. Slow Strain Rate Test (SSRT) of TG1 exposed in pH 13.5 different exposition time.

Puede observarse en la figura como al aumentar el tiempo de exposición bajo carga constante la elongación del acero disminuye, así como la carga máxima a rotura. En el ensayo a 6 horas de exposición no se ha encontrado reducción significativa en el valor de elongación respecto a ensayo de referencia, indicando la ausencia de fenómenos de fragilización. Sin embargo, tanto a 24 como a 48 horas la elongación disminuye en torno al 35% respecto al acero de referencia presentando fragilización del acero. Que el riesgo a sufrir fenómenos de fragilización aumente al aumentar al tiempo de exposición vuelve a explicarse por la pérdida de capa galvanizada y del volumen de

hidrógeno generado durante la etapa de desprendimiento de hidrógeno que ha podido difundir y quedar atrapado en la red cristalina del acero.

En el caso en el que menor tiempo de exposición se detectó fragilización por hidrógeno ( $t_{ex}$  24horas) la pérdida de capa galvanizada es aproximadamente de  $13\mu m$  durante todo el ensayo, lo que vuelve a suponer la pérdida casi completa de la capa exterior de Zn puro.

Los aceros en los que se detectó, mediante ensayos mecánicos, fenómenos de fragilización se les realizó un estudio de la superficie de la fractura mediante SEM. En la figura IV.104 se muestran las imágenes tomadas en el caso del acero AG1 expuesto al medio alcalino de pH 13,5 sometido al 80% de su carga máxima. La imagen 1 muestra la superficie de la fractura completa, aunque no es fácil de apreciar, en esta imagen aparecen zonas planas en los bordes de la fractura indicando la aparición de fenómenos de fragilización del acero. Las imágenes 2 y 3 muestran con más detalles estas zonas frágiles a mayor aumento donde se pueden distinguir claramente zonas planas ocasionadas por la rotura frágil de acero. En la figura 4 tomada a 3000 aumentos se muestra una zona plana debido a una rotura por clivaje.



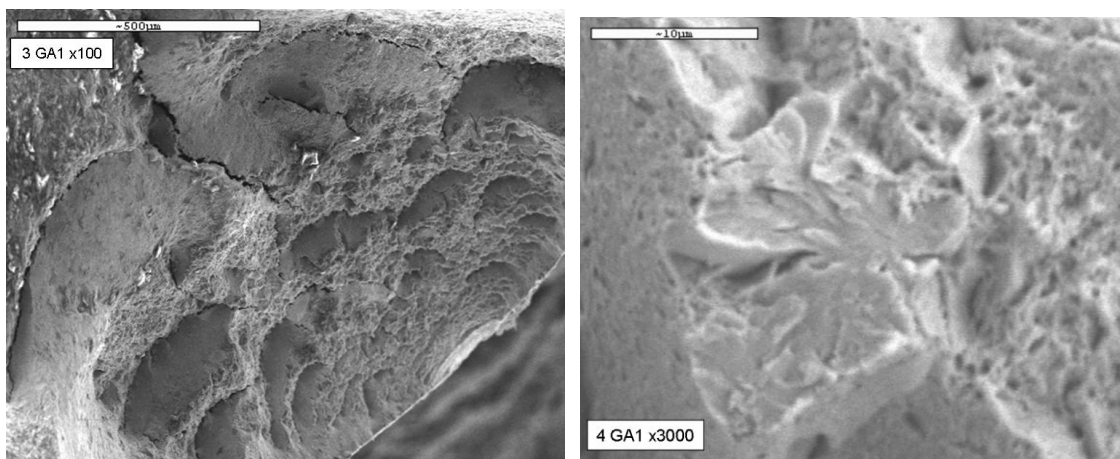


Figure IV.104. Fractography SEM study of AG1 material submitted at 80% UTS and exposed during 48hours at pH 13.5.

#### **IV.2.2. Determinación del riesgo de sufrir fenómenos de fragilización por hidrógeno y corrosión bajo tensión inducido por el ión cloruro en aceros inoxidables de alta resistencia.**

Esta parte del trabajo se ha centrado en evaluar la susceptibilidad del acero inoxidable de alta resistencia 1.4436 (316L) cuando se encuentra sometido a carga mecánica en una estructura pretensada. El apartado se ha dividido en dos partes:

- En la primera, se ha realizado un estudio para evaluar el riesgo de fragilización por hidrógeno en condiciones de generación de hidrógeno.
- En una segunda parte, se ha evaluado la susceptibilidad a sufrir fenómenos de corrosión bajo tensión inducida por la picadura generada en presencia de ión cloruro.

##### **IV.2.2.1. Evaluación del riesgo de fragilización por hidrógeno en aceros inoxidables de alta resistencia tipo 1.4436.**

El estudio del riesgo a sufrir fenómenos de fragilización por hidrógeno en el acero inoxidable de alta resistencia se ha realizado mediante dos procedimientos:

1. Siguiendo el método estandarizado FIP (ISO/DIS 16030).
2. Mediante polarización catódica a potenciales característicos de evolución de hidrógeno sobre el acero en contacto con un medio alcalino, durante un ensayo de tracción lenta.

#### **IV.2.2.1.1. Método FIP.**

Los alambres de acero inoxidable de alta resistencia se sometieron al 50% de su carga máxima y se expusieron a un medio de tiocianato amónico isoterma de 50°C. La evaluación del riesgo a sufrir fenómenos de fragilización se ha realizado estudiando el tiempo de rotura en el medio. Los tiempos de rotura detectados han sido superiores a las 500horas, informando de la alta resistencia de este acero a los procesos de fragilización por hidrógeno.

Aunque se ha demostrado mediante el estudio FIP convencional que este tipo de aceros no se puede clasificar de ser susceptible a sufrir fenómenos de fragilización por hidrógeno, con el fin de profundizar en el riesgo de fragilización en este tipo de acero, se llevó a rotura mediante tracción lenta (dentro del medio a una velocidad de  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ) tras estar sometido el acero al ensayo FIP durante 500horas. La curva tensión-deformación registrada se representa en la figura IV.105 comparándola con la curva de un ensayo de referencia.



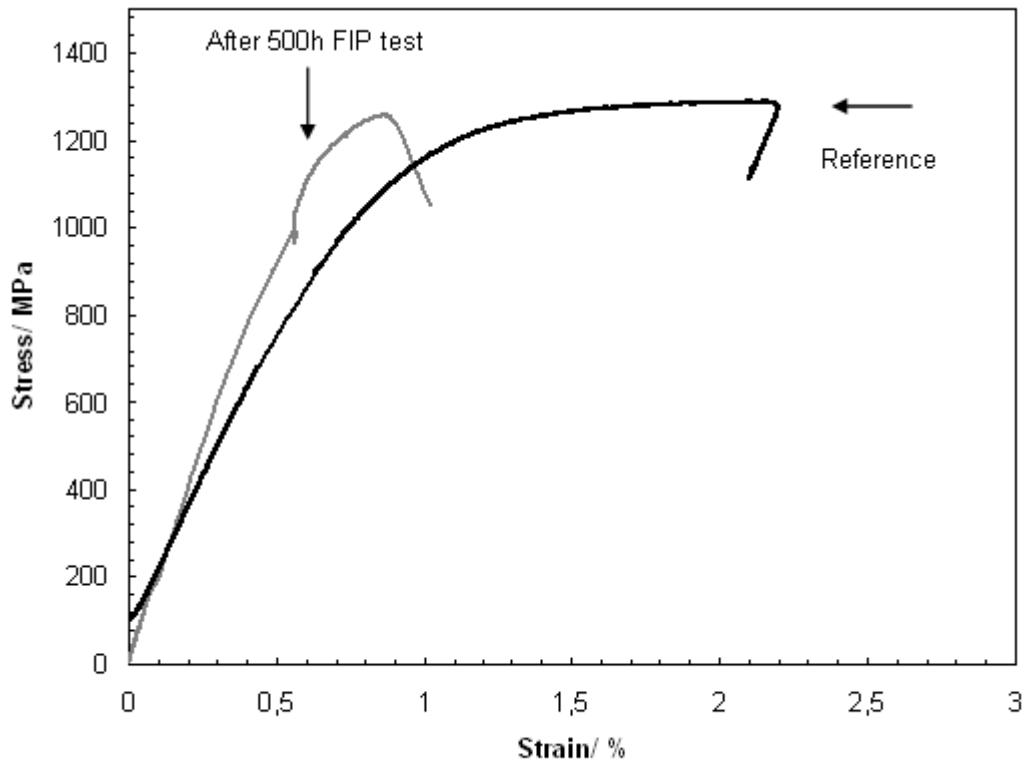


Figure IV.105. Stress-Strain curve developed at SSRT of high strength stainless steel 1.4436 after 500hours exposed at FIP test.

A pesar de no presentar signos de fragilización mediante el ensayo FIP, el acero ensayado a tracción lenta después de 500horas en contacto con el medio, muestra una reducción de elongación del 50%. Esta pérdida de elongación supone que puede haberse acumulado hidrógeno en el acero inoxidable, que aunque no es capaz de producir fenómenos de fragilización cuando está sometido a carga constante, sí puede producir daños mediante el ensayo de tracción lenta.

Sobre la superficie de la fractura del acero inoxidable de alta resistencia se ha llevado a cabo un estudio fractográfico de la superficie de rotura del acero para detectar el fenómeno de fragilización, comparándolo con la fractura obtenida en el ensayo de tracción tomado como referencia. En la figura IV.106 se muestran las imágenes obtenidas mediante SEM de los aceros.

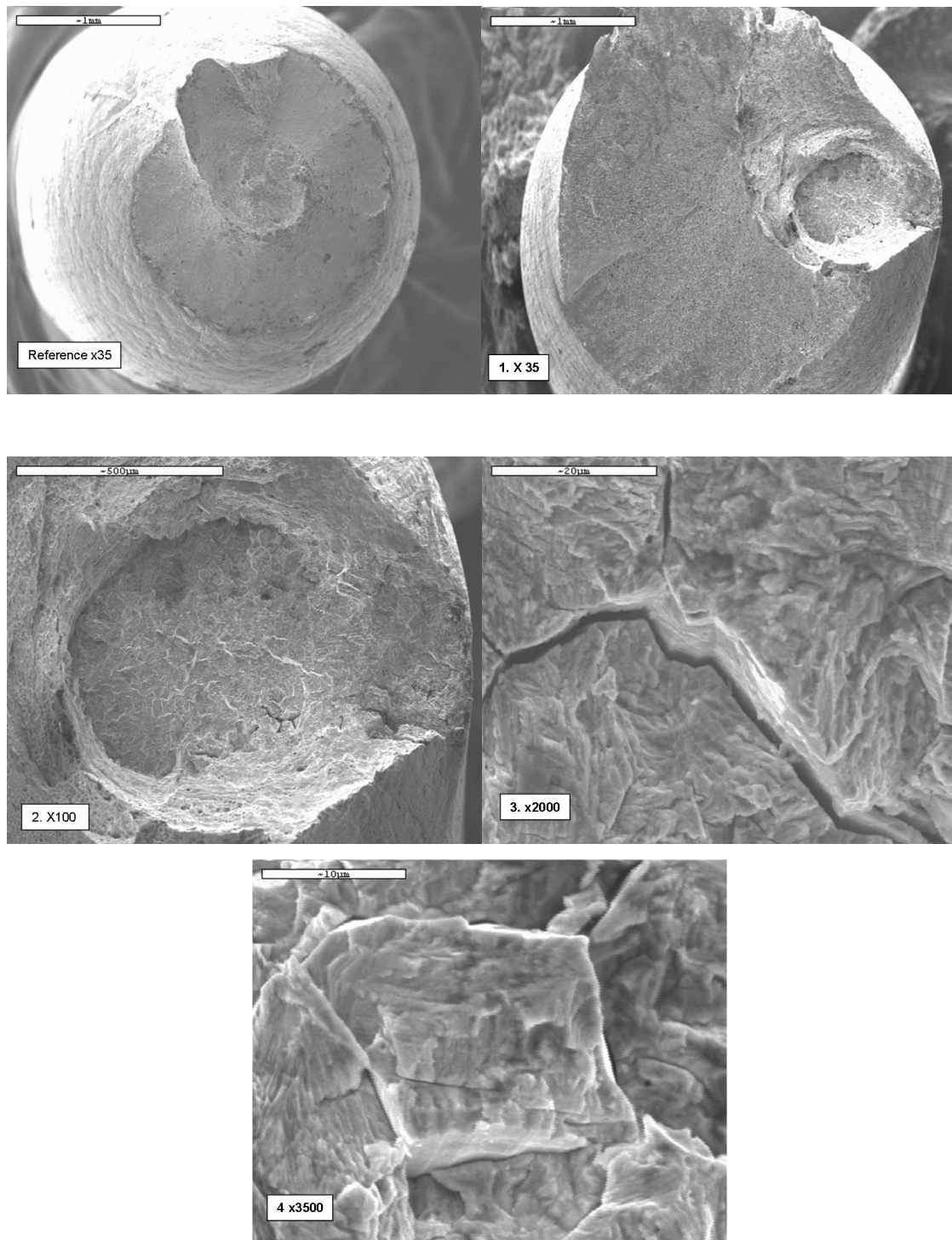


Figure IV.106. SEM study of high strength stainless steel 1.4436 fracture surface, by means of SSRT after 500hours at FIP test.

Las imágenes de la superficie de la fractura de la figura IV.106 muestran como se desarrolla fragilización por hidrógeno cuando el acero se somete al ensayo de tracción lenta después de 500 horas de ensayo FIP. La superficie obtenida después del ensayo (imagen 1) comparada con la rotura obtenida del acero de referencia (ref)

muestra un área de rotura mayor, indicando la pérdida de ductilidad causada por el proceso de fragilización. En la imagen 1 también puede observarse la aparición de un cráter en la zona lateral de la fractura siendo esa zona el inicio de la fractura.

La imagen 2 muestra una ampliación de este cráter, en ésta pueden observarse en la superficie zonas planas y pequeñas grietas que aparecen tanto en el centro como en el borde de la superficie. Las imágenes 3 y 4 a mayor ampliación muestran zonas planas y las grietas encontradas dentro de la zona de ataque. El tipo de fractura que presenta la superficie en las zonas dañadas es trans-granular típica de rotura por clivaje, aparecen zonas planas con distinta orientación espacial debido a que la fractura crece atravesando los granos del acero.

Aunque la aparición de fenómenos de fragilización no es típica en los aceros austeníticos, estudios recientes han demostrado que la aparición de martensita tras el proceso de trefilado induce a este tipo de fallos. Cuanto mayor sea el proceso de trefilado y menor contenido en Níquel posea el acero, mayor susceptibilidad a sufrir procesos de fragilización por hidrógeno puede presentar el acero [Wu Y. 2009].

Aunque se ha detectado rotura por fragilización durante el ensayo a tracción lenta después de 500 horas de ensayo FIP, en base al ensayo FIP no puede clasificarse como susceptible a la fragilización por hidrógeno. El rango para evaluar la susceptibilidad de sufrir procesos de fragilización es que la rotura durante el método FIP aparezca antes de las 5 horas de ensayo [Nürnberg U. 2007]. Aunque en la caracterización microestructural de este acero se ha encontrado martensita, la proporción de ésta no es lo suficientemente alta como para producir aumento significativo en el riesgo a sufrir fenómenos de fragilización por hidrógeno con los resultados obtenidos mediante el método FIP, no considerándose este tipo de acero como susceptible a sufrir procesos de fragilización.

#### **IV.2.2.1.2. Estudios de FH mediante polarización catódica durante ensayo de tracción lenta.**

Se planteó la polarización del acero inoxidable a un potencial en la zona de descarga de hidrógeno ( $E = -1050\text{mV}$  vs. SCE), mientras se llevaba a cabo un ensayo de

tracción lenta. En la figura IV.107 se ha representado la curva tensión-deformación del ensayo de descarga catódica acompañada de la curva obtenida con el ensayo de referencia de este acero. El ensayo se realizó en un medio de pH 13.2 ya que este es más representativo de la fase acuosa de los poros de hormigón que la disolución de tiocianato utilizada en el ensayo FIP.

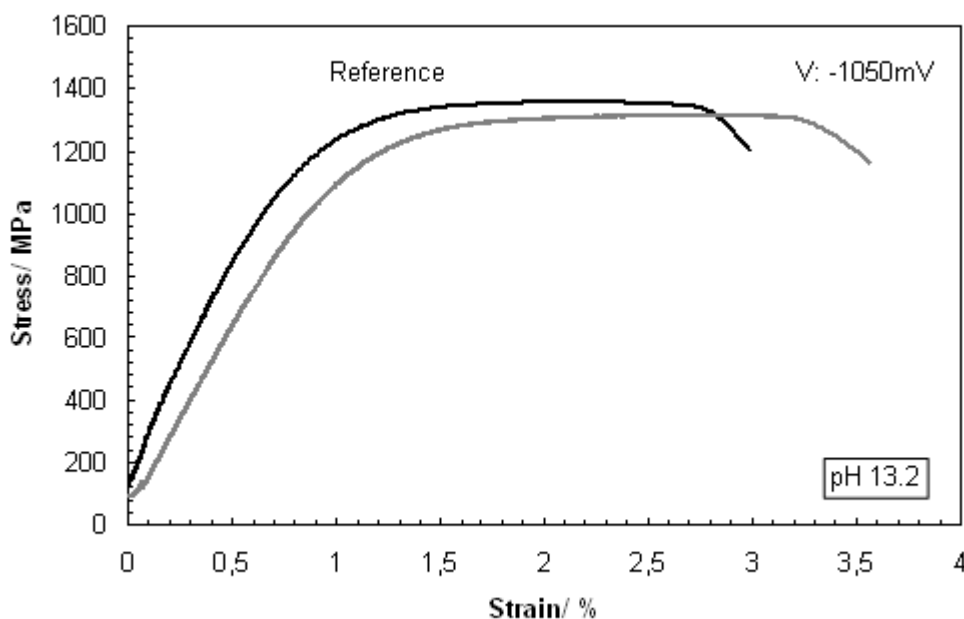


Figure IV.107. Stress-Strain curves of HSSS 1.4436 at polarized at hydrogen discharged potential.

Las curvas presentadas en la figura muestran como el acero polarizado a -1050mV durante el ensayo de tracción no muestra signos de sufrir fenómenos de fragilización por hidrógeno durante el ensayo, volviendo a indicar la alta resistencia de este acero a los procesos de fragilización. Este hecho se deduce de los valores de deformación a carga máxima, en los ensayos de referencia se ha encontrado una deformación media de 2,19% y en el ensayo polarizado a un potencial catódico de -1050mV vs. SCE esta deformación es de 2,87%.

El efecto de variación de aumento de ductilidad en ensayos donde no se produce daño debido a corrosión o fragilización puede ser debido a diversos factores como la triaxialidad del estado tensional aplicado tal y como sugieren algunos autores [Loya J.A., 2001, Mackenzie A.C 1977].

También se ha realizado un estudio fractográfico mediante SEM de la superficie de fractura de este acero, comparándola con la fractura al aire. Las imágenes se presentan en la figura IV.108.

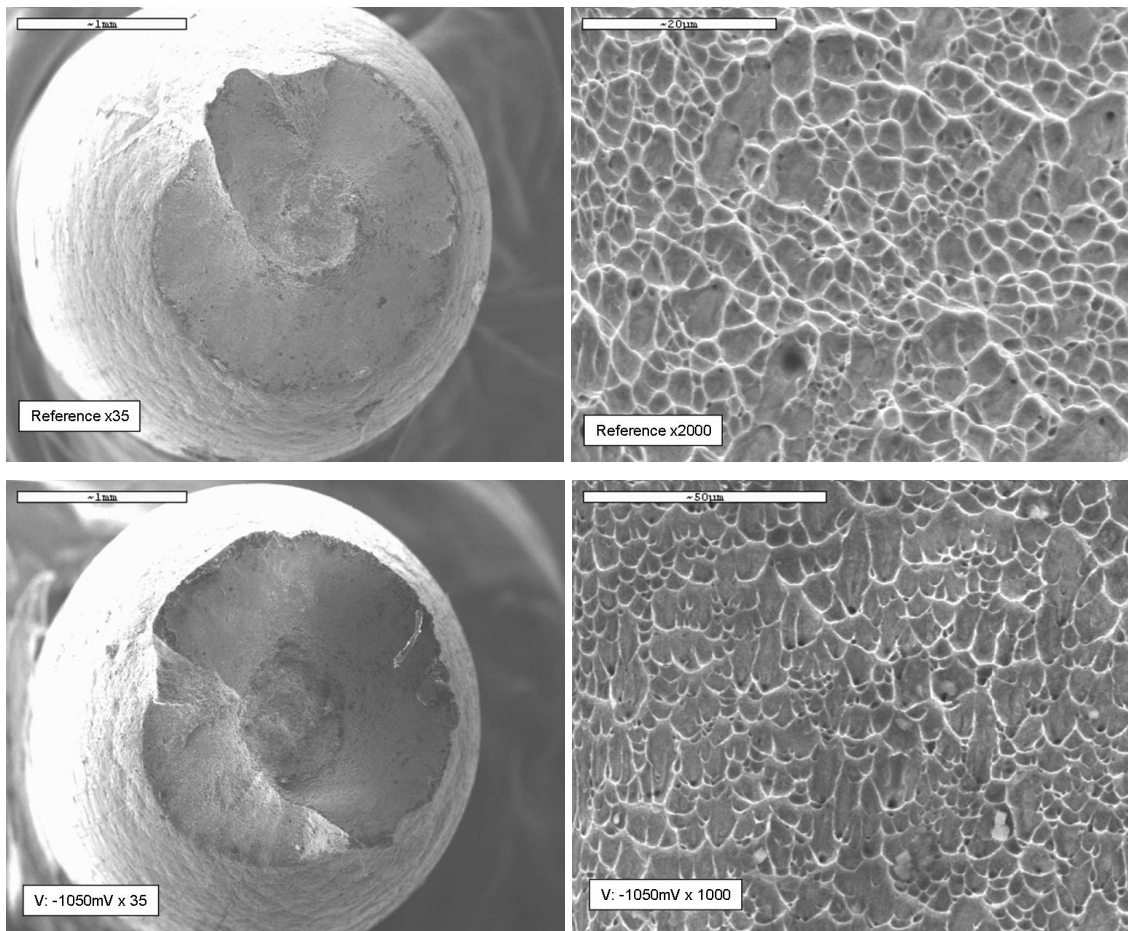


Figure IV.108. SEM study of HSSS 1.4436. Referente test and Polarized test.

Las imágenes de la superficie de fractura del ensayo de referencia se muestran en la parte superior de la figura, en estas se observa claramente el tipo de fractura dúctil del acero. La imagen tomada a 2000 aumentos muestra los típicos microhoyuelos característicos de las fracturas dúctiles. De la misma forma se presentan en la parte inferior la superficie de fractura del acero polarizado a potenciales típicos de desprendimiento de hidrógeno. La vista general de la fractura presenta similar estricción que en el caso de referencia, principal factor que indica que no se ha producido daño de fragilización. La imagen ampliada de la superficie muestra la aparición de microhoyuelos indicando el carácter dúctil de la rotura.

#### **IV.2.2.2. Estudios de CBT inducidos por la picadura del ión cloruro.**

Este estudio se ha llevado a cabo utilizando dos metodologías:

1. La primera metodología de estudio se ha basado en ensayos potencioestáticos en presencia de distintas concentraciones de ión cloruro y tracción lenta dentro del medio. Previamente se realizó un estudio voltamperométrico para definir las regiones de potencial donde mayor probabilidad tienen de aparecer los procesos de picadura. Una vez definida esta región el acero se ensayó a tracción lenta y se polarizó al potencial elegido en una disolución de pH 13,2 con distintas adiciones de ión cloruro.

2. La segunda metodología ha consistido en causar un daño controlado electroquímicamente mediante voltametría cíclica y posteriormente evaluar la variación de las propiedades mecánicas del acero dañado. La rotura en este caso se llevó a cabo mediante tracción fuera del medio agresivo y a una velocidad constante de 5MPa/s.

##### **IV.2.2.2.1. Estudio de CBT mediante ensayos de tracción lenta polarizando el acero.**

*Estudio previo en ausencia de cloruros.*

Previamente a la realización de los ensayos de tracción lenta se han determinado las regiones electroquímicas del acero inoxidable expuesto bajo una carga constante del 80% en un medio de pH 13,2. El resultado de la voltametría se expone en la figura IV.109, en la curva se han delimitado mediante líneas discontinuas las zonas de desprendimiento de hidrógeno (comentada en el apartado anterior), pasivación, transpasivación y oxidación del agua. Para mayor claridad se ha representado únicamente el barrido anódico ya que es el que define dichas zonas.

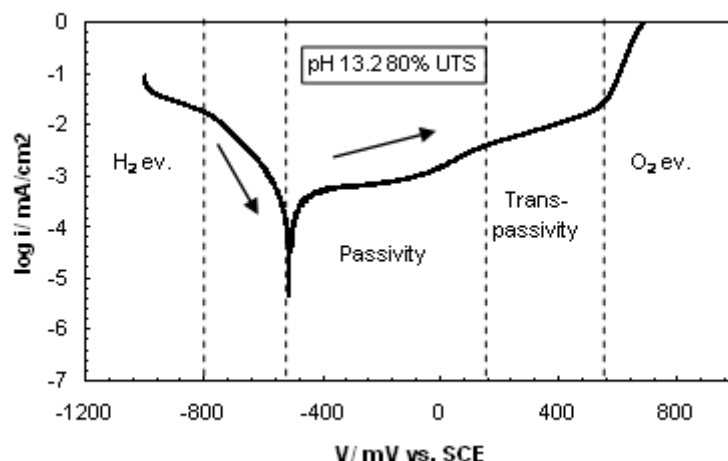


Figure IV.109. Voltagram of the HSSS 1.4436 at 80% UTS in pH 13.2. Determination of electrochemical zones.

Las diferentes zonas del voltagrama se han identificado en función de los valores de densidad de corriente, se resumen a continuación:

- En los potenciales más catódicos se distinguen altas corrientes de reducción características del proceso de evolución de hidrógeno sobre el acero.
- Una vez superado el potencial de corrosión, situado en torno a los -500 mV vs. SCE comienza el proceso de pasivación, característico por sus bajas corrientes de oxidación, esta región está comprendida entre unos valores de potencial entre -500 y +200mV vs. SCE.
- La zona de transpasividad, aparece como consecuencia de la oxidación de los Óxidos de Cr (III) a Cromatos (Cr VI), provocando un aumento en los valores de densidad de corriente (del orden de 1μA). Esta etapa se extiende desde un potencial aproximado entre +200mV hasta la aparición de la oxidación del agua.
- El proceso de oxidación del agua aparece en torno a los 550mV vs. SCE aumentando bruscamente los valores de densidad de corriente.

Con el fin de conocer el comportamiento del acero en las zonas de pasividad y transpasividad, se ha polarizado el acero a unos potenciales característicos de estas zonas durante los ensayos de tracción lenta y dentro del medio alcalino. Los potenciales elegidos han sido -250mV para el caso de pasivación y 350 mV vs. SCE para la transpasivación. Las curvas tensión-deformación obtenidas de los ensayos se presentan en la figura IV.110, acompañadas de la curva del acero de referencia.

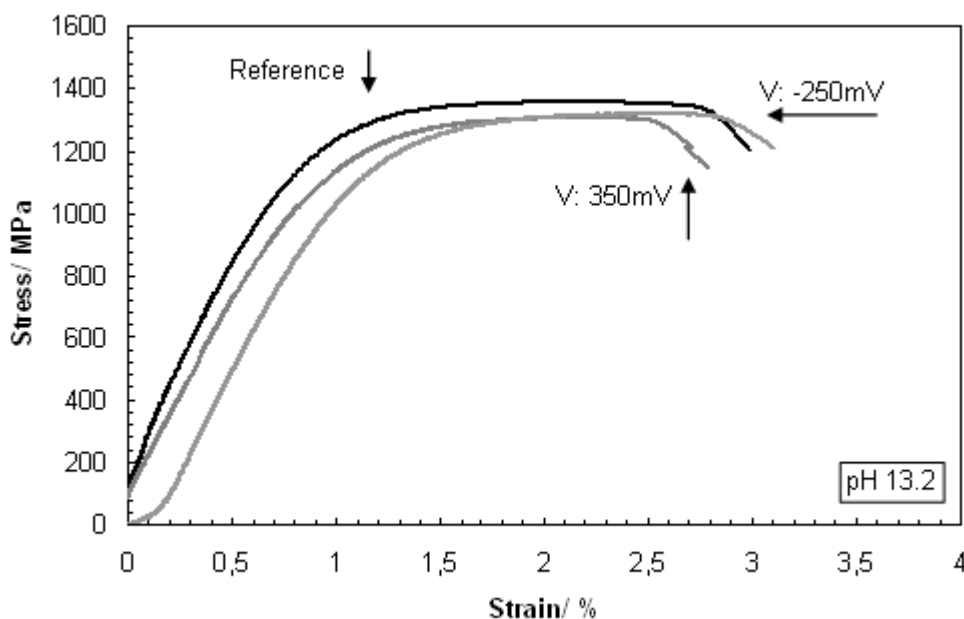


Figure IV.110. Stress-strain curves of HSSS 1.4436 polarized at different potentials in pH 13.2 media.

Las curvas de tracción deformación registradas durante los ensayos de tracción lenta no muestran signos de haber sufrido proceso de corrosión bajo tensión apareciendo roturas dúctiles. De forma similar al ensayo en el que se polarizó el acero a un potencial de -1050mV vs. SCE el valor de deformación a carga máxima aumenta ligeramente respecto al acero de referencia siendo de 2,49 y 2,28 para los ensayos polarizados a -250 y 350 mV vs. SCE respectivamente.

La superficie de fractura se ha observado mediante SEM. Las imágenes tomadas a diferentes aumentos se presentan en la figura IV.111.



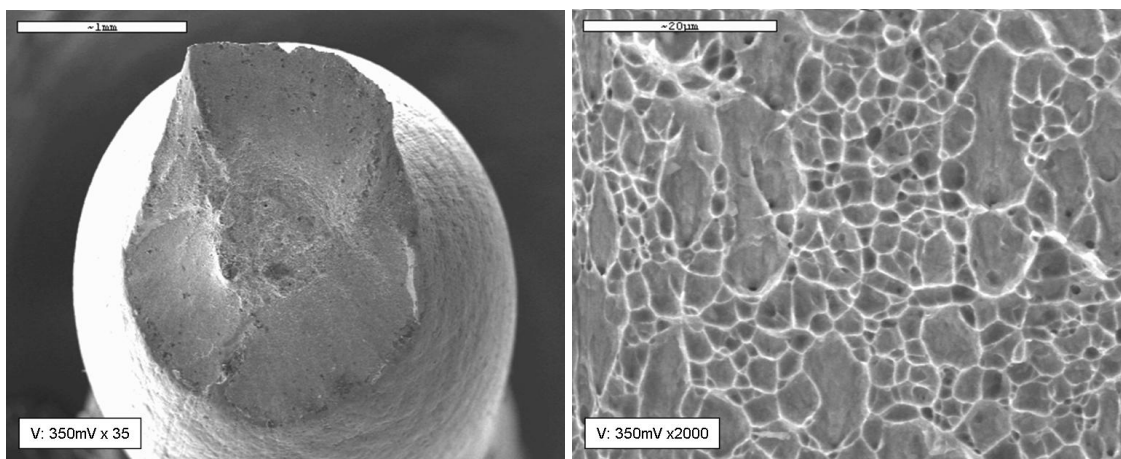


Figure IV.111. SEM study of HSSS 1.4436 polarized at 350mV vs. SCE in pH 13.2 media.

Las imágenes muestran una fractura típicamente dúctil y sin diferencias respecto a la superficie obtenida mediante el ensayo de referencia, la vista general a menores aumentos no muestra signo de pérdida de estricción si se compara con la fractura estudiada para el acero de referencia. La imagen que muestra con detalle la superficie de fractura del acero presenta los típicos microhoyuelos característicos de este tipo de fracturas dúctiles.

#### *Estudio en presencia de cloruros.*

Siguiendo el mismo procedimiento que en el estudio anterior, los aceros fueron polarizados al potencial elegido como característico de la zona de transpasividad en presencia de distintas concentraciones de ión cloruro. Los ensayos se han realizado en un medio alcalino de pH 13,2 y las concentraciones de ión cloruro en el medio han sido 0,5, 0,75, 1,5 y 2,5M. Las curvas tensión-deformación registradas en los diferentes medios clorurados se han representado en las figuras IV.112, IV.113, IV.114 acompañadas de la curva del ensayo de referencia polarizado a 350mV vs. SCE en el mismo medio sin clorurar.

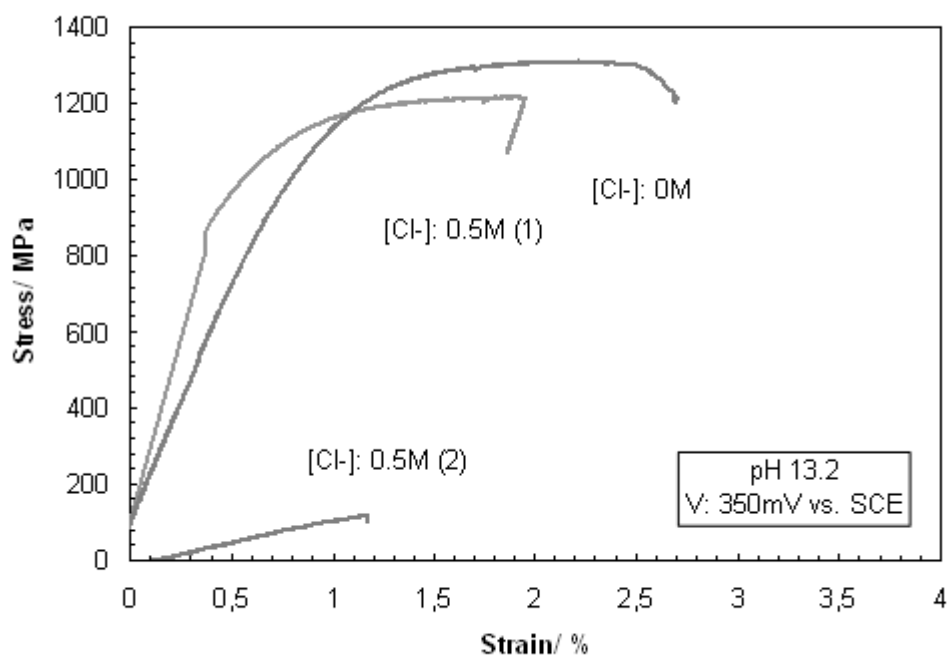


Figure IV.111. Stress-Strain curve developed at SSRT of high strength stainless steel 1.4436 in pH 13.2 + [Cl-]: 0.5M polarized at +350mV vs. SCE.

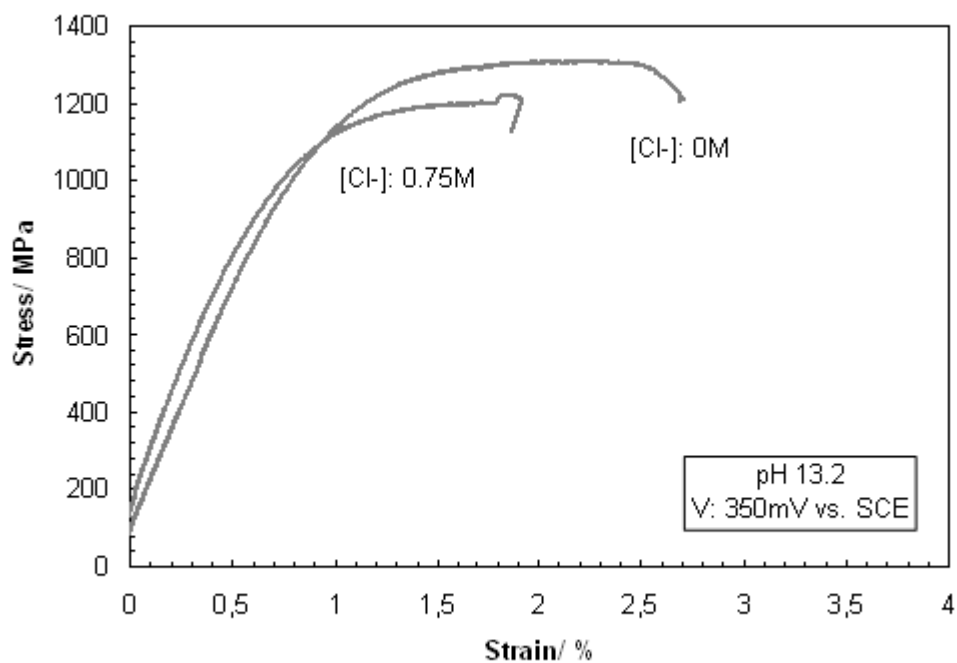


Figure IV.112. Stress-Strain curve developed at SSRT of high strength stainless steel 1.4436 in pH 13.2 + [Cl-]: 0.75M polarized at +350mV vs. SCE.

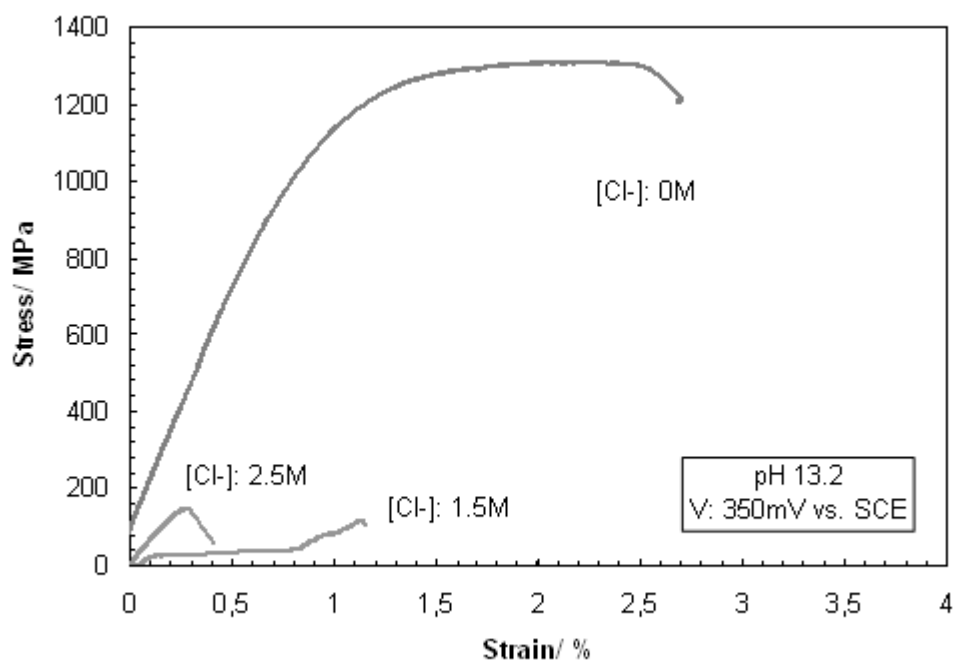


Figure IV.113. Stress-Strain curve developed at SSRT of high strength stainless steel 1.4436 in pH 13.2 + [Cl-]: 1.5 and 2.5M polarized at +350mV vs. SCE.

Los ensayos polarizando a +350mV vs. ECS los aceros expuestos al medio de concentración 0,5M Cl<sup>-</sup> rompieron en los dos casos dentro del medio agresivo, aunque obteniendo resultados muy distintos. La magnitud del ataque es más intenso en un acero que en otro. El acero que sufrió el ataque por picadura, sufre un decrecimiento en su valor de elongación de un 23% indicando que el acero podría haber sufrido proceso de corrosión bajo tensión. Sobre la superficie del acero se realizó un estudio fractográfico mediante SEM. Las imágenes tomadas mediante SEM se presentan en la figura IV.114.

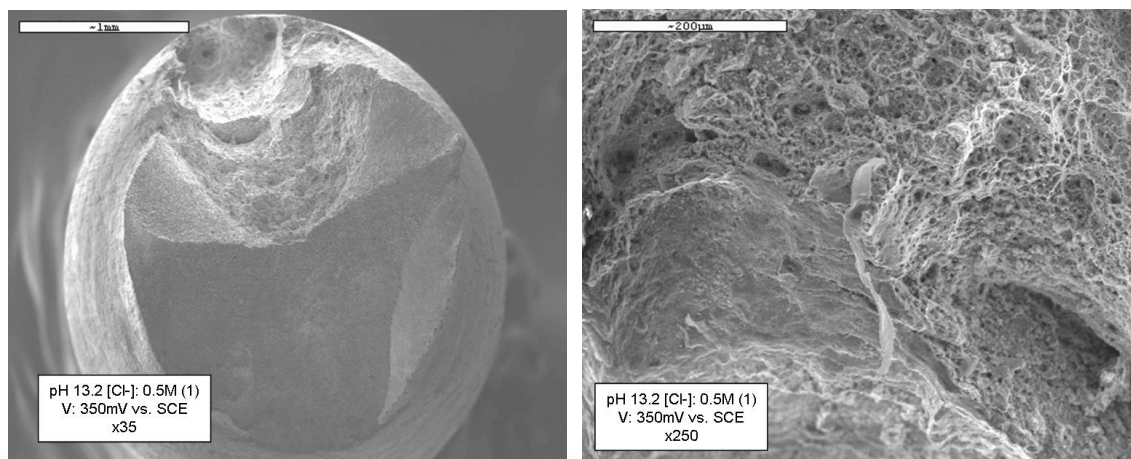


Figure IV.114. SEM study of HSSS 1.4436 polarizes at 350mV vs. SCE in pH 13.2 media polluted with 0.5M  $\text{Cl}^-$  and reference surface.

En el estudio fractográfico realizado mediante SEM puede observarse la picadura a partir de la cual tiene lugar el inicio de fisura, la cual crece hasta la rotura del acero. En la imagen SEM de mayor aumento pueden observarse planos de clivaje atribuidos a fenómenos de corrosión bajo tensión inducido por el ión cloruro.

La curva de tensión-deformación cuando el acero estuvo expuesto al medio contaminado con 0,75M de cloruro, al de concentración 0,5M, aunque en este caso no se ha detectado CBT. El principal signo de que no se ha desarrollado CBT es que no rompió dentro del medio agresivo, no debiéndose la rotura a fenómenos de CBT. En la superficie de exposición del acero no se han encontrados señales de picadura, y por tanto el proceso de corrosión bajo tensión no se ha desarrollado a pesar de haber aumentado la concentración de cloruros en el medio.

En los casos de exposición a las disoluciones de mayor concentración de ión cloruro (1,5 y 2,5M) aparece una corrosión masiva en el acero.

En la tabla IV.26 se exponen el resumen de los parámetros deducidos de los ensayos de tracción lenta polarizados a +350mV vs. SCE en contacto con los distintos medios contaminados con iones cloruro.

Table IV.26. Summary of mechanical test results.

Media	[Cl <sup>-</sup> ]/ M	% Sec. red.	$\sigma_{\max}$ / MPa	$\epsilon$ / %	Corrosion
Ref.	---	37	1355	2.18	No
13.2	0	38	1308	2.21	No
13.2	0.5	33	1216	1.89	Pitting
13.2	0.5	Corrode	117	1.09	Intense
13.2	0.75	42	1220	1.97	No
13.2	1.5	Corrode	115	1.07	Intense
13.2	2.5	Corrode	136	0.5	Intense

Los resultados obtenidos mediante estos ensayos sugieren que el acero inoxidable de alta resistencia 1.4436 presenta cierto riesgo de sufrir fenómenos de corrosión bajo tensión inducidos por ión cloruro a partir de 0,5M Cl<sup>-</sup> cuando se encuentra polarizado a 350mV vs. SCE.

Sin embargo, se ha detectado una elevada dispersión en este tipo de ensayo de susceptibilidad a la CBT, esta dispersión también ha sido detectado en otros trabajos en la literatura [Acha M, , Sánchez J. 2009], atribuyéndose a fenómenos de parada de fisura debido a una escasa actividad del medio agresivo.

Aunque los resultados obtenidos aportan una información interesante el método de polarización durante tracción lenta no parece ser suficientemente sensible para identificar CBT en el acero.

#### **IV.2.2.2.2 Estudio de CBT mediante inducción electroquímica de daño localizado.**

Los ensayos mediante este método se han realizado en los medios alcalinos de pH 12,5, 13,2 y 13,5, con distintas concentraciones de ión cloruro. El fundamento de los ensayos es provocar corrosión localizada con formación de picaduras mediante voltametría cíclica cuando el acero está sometido a una carga externa. La pérdida de las propiedades mecánicas del acero se ha realizado mediante ensayos de tracción fuera del medio agresivo. La pérdida de las propiedades mecánicas se ha relacionado con el daño

causado mediante el cálculo de la carga electroquímica (Q) que pasa por el sistema durante las voltametrías según se ha explicado en la parte experimental. Con el fin de inducir daños de diferente grado en los aceros se han realizado dos ciclovoltametrías sobre el mismo acero en el mismo.

En la tabla IV.27 se resumen los ensayos realizados especificando en qué medios se ha producido picadura.

Table IV.27. Summary of tests where pitting corrosion process have been induced.

[Cl <sup>-</sup> ]/ M	pH 12.5	pH 13.2	pH 13.5
0.5	No	No	No
0.75	Yes	No	No
1.0	Yes	Yes	No
1.5	Yes	Yes	No
2.5	Yes	Yes	Yes

El medio alcalino de composición Ca(OH)<sub>2</sub> sat (pH 12,5) es el único en el que se ha podido provocar daños a bajas concentraciones de ión cloruro. En este medio se han inducido picaduras mediante voltametría desde una concentración de 0,75M. Conforme aumenta la alcalinidad del medio el acero resiste más la acción del ión cloruro, llegando a picar en el pH de máxima alcalinidad únicamente cuando está contaminado con una concentración de 2,5M de ión cloruro.

El daño provocado por la picadura se ha evaluado calculando la carga electroquímica (Q) que produce la picadura tal y como se calculó en los estudios electroquímicos previos. Con el fin de facilitar el estudio en los tres medios se van a presentar los resultados según el pH característico de cada medio de exposición.

#### pH 12,5.

En la tabla IV.28. se ha cuantificado la carga (Q) generada en el medio de pH 12.5 contaminado con cloruros. La tabla detalla la carga generada en cada ciclo de

forma independiente, la suma de ambas ( $Q_{tot}/C$ ) y la caga dividida por el área de exposición del acero al medio alcalino ( $Q_{tot}/C/cm^2$ ).

La mayor parte de la carga total ( $Q_{tot}$ ) se genera durante el primer ciclo de la voltametría, durante el segundo ciclo el valor de carga generada por el proceso de picadura se reduce aproximadamente a la mitad que la registrada en el primer ciclo. Al no producirse aumento de la intensidad picadura en el segundo ciclo de la voltametría informaría de la alta resistencia de este acero inoxidable a estos procesos.

Table IV.28. Electrochemical charge generated during the pitting corrosion process in pH 12.5.

[Cl <sup>-</sup> ]/ M	Q 1cy/ C	Q 2cy/ C	Q <sub>tot</sub> / C	Q <sub>tot</sub> C/cm <sup>2</sup>
0.75	23.85	10.10	33.95	5.61
1.0	40.71	27.72	68.43	11.31
1.5	151.95	47.17	199.12	32.91
2.5	414.70	144.44	659.14	109.89

Una vez dañados los aceros se llevaron a rotura fuera del medio a una velocidad de 5MPa/s. Los resultados de las curvas se han evaluado en función de la reducción relativa de la superficie de fractura. En la figura IV.118 se exponen los resultados obtenidos en los ensayos de tracción, especificando además de la reducción relativa de área, si la rotura se produjo en la zona de exposición del acero al medio donde se han generado las picaduras frente al contenido en cloruros de la disolución.

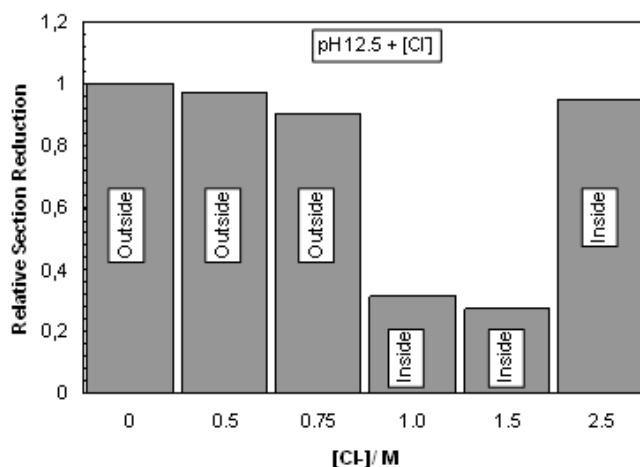


Figure IV.118. Relative section reduction in pH 12,5 + [Cl<sup>-</sup>]

La figura muestra como aunque se ha provocado picadura en el acero en los casos a partir de 0,75M cloruros, no se produce la rotura del material en la zona de picadura hasta 1,0M. Los casos que se van a estudiar como susceptibles de sufrir procesos de corrosión bajo tensión son 1,0, 1,5 y 2,5. La reducción en área disminuye conforme aumenta el contenido en cloruros en el medio, indicando que el proceso de CBT se intensifica con el contenido en cloruros. Sin embargo, en el caso de 2,5M la reducción en área es menor que en los casos anteriores, esto es debido a que en este medio se produce un ataque muy severo sobre toda la superficie de exposición del acero presentando una gran reducción de sección ocasionada por las picaduras antes de llevarse a cabo el ensayo de tracción.

Las roturas de los aceros dentro del medio se han inspeccionado con una lupa y se han comparado con la estricción del ensayo de referencia, las imágenes se muestran en la figura IV.119. indicando en cada caso la carga en culombios provocada en cada acero por el proceso de picadura.

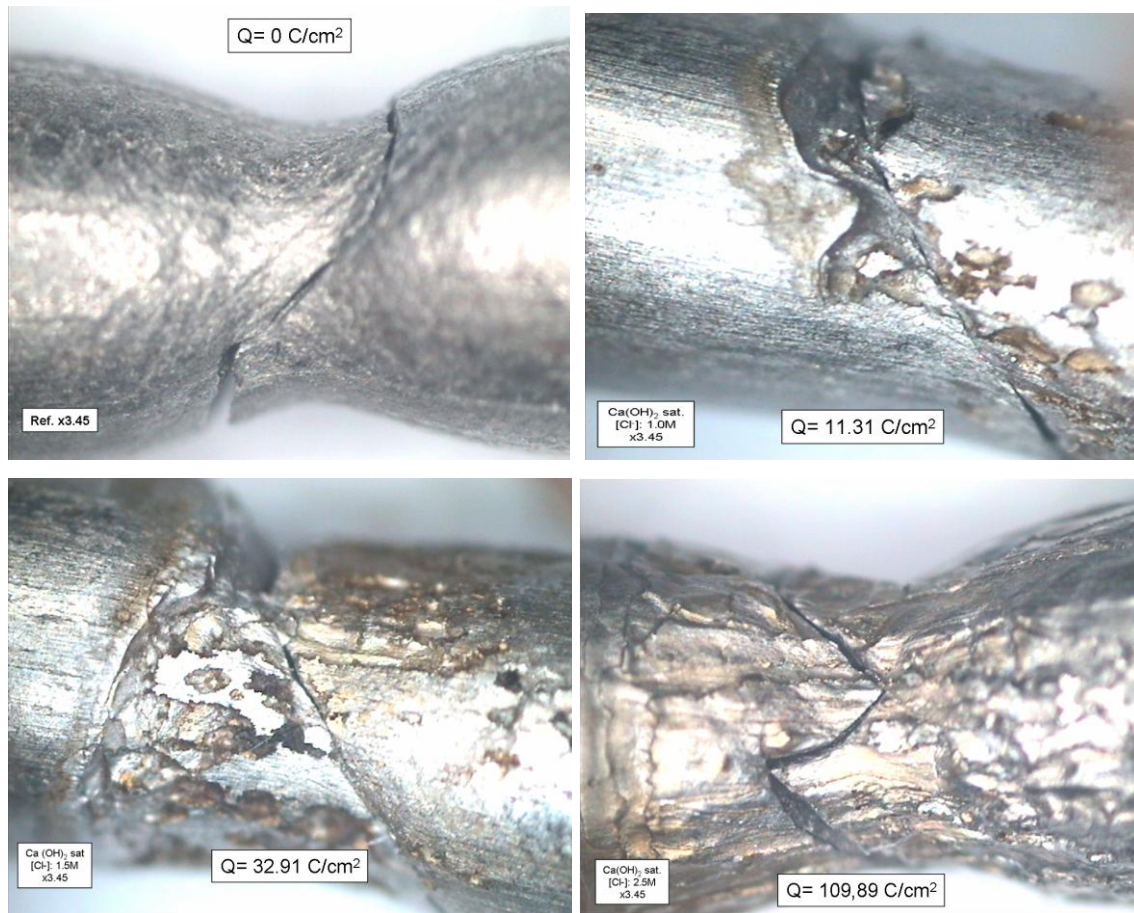


Figure IV.119. Fracture image in damage area. pH 12.5 + [Cl<sup>-</sup>].



Como puede observarse en las imágenes las reducciones de sección en los casos de concentración de cloruros 1,0 y 1,5M son mínimas, sin embargo, en el caso de 2,5M presenta una gran estricción debido al ataque masivo en toda la superficie. En base a los resultados, se pueden distinguir en este medio y acero dos tipos de procesos, uno de corrosión bajo tensión inducida por la picadura del ión cloruro ( $[\text{Cl}^-]$ : 1,0 y 1,5M) y otro de corrosión generalizada con apenas pérdida de ductilidad ( $[\text{Cl}^-]$ : 2,5M).

En los dos casos en los que se ha detectado corrosión bajo tensión inducida por la picadura localizada del ión cloruro se ha llevado a cabo un estudio fractográfico mediante SEM. Las imágenes obtenidas para ambos aceros y las del acero de referencia se presentan en la figura IV.120 y IV.121.

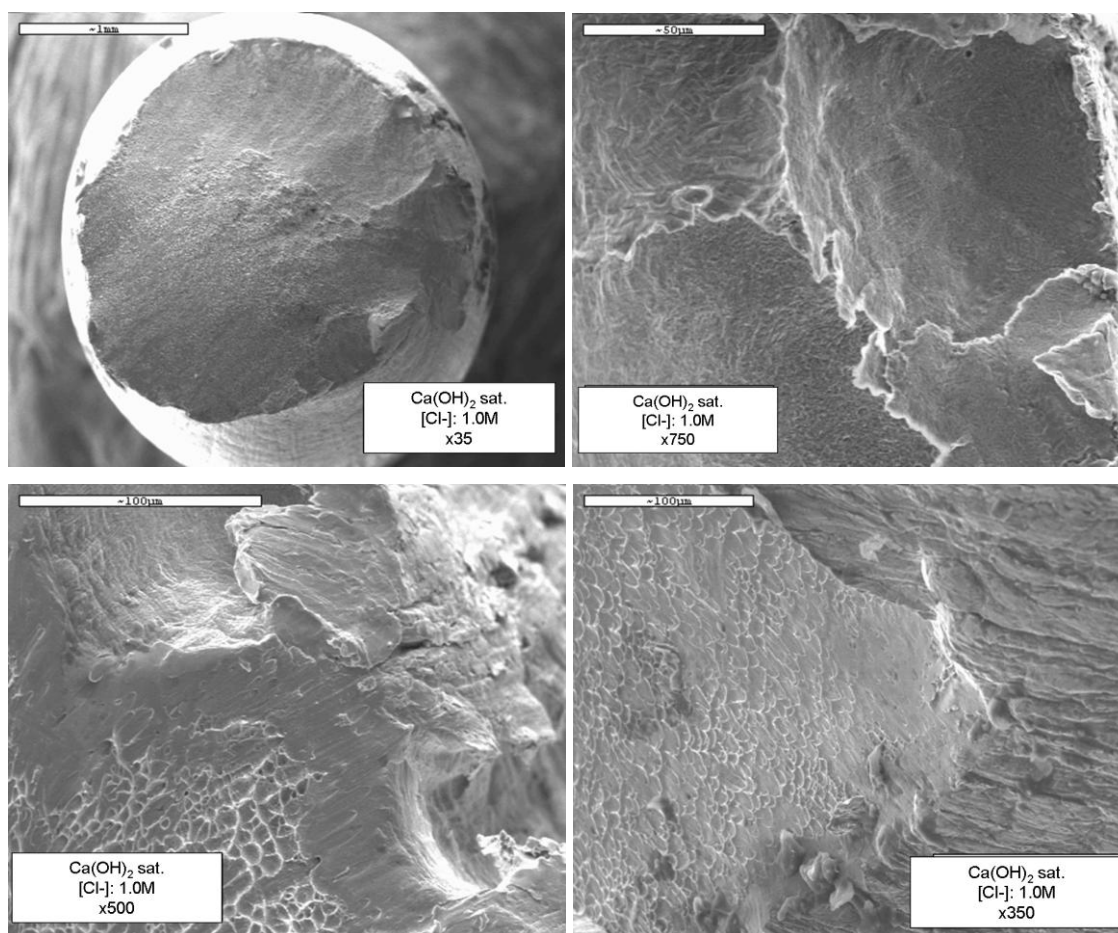


Figure IV.120. Surface analysis of HSSS 1.4436 exposed at pH 12.5 + 1.0M Cl<sup>-</sup>.

Comparando las dos superficies de fractura de la figura IV.120. puede observarse la pérdida de reducción de área que ha sufrido el acero atacado. La vista general de la fractura en el eje longitudinal muestra la formación de varias picaduras a

lo largo de su perímetro (fig IV.120 superior izq.), localizadas principalmente en la parte derecha de la imagen, siendo esta zona la más deteriorada de la fractura y donde presumiblemente ha comenzado el proceso de CBT.

En la imagen realizada sobre la zona de picaduras aparece la forma de ataque de éstas (IV.120 superior dch), no es una sola picadura la que crece en profundidad provocando el inicio de la CBT sino que son varias picaduras las que se van formando en la misma zona, contribuyendo todas al inicio de la fractura. La zona de inicio de fractura se presenta en la figura IV.120 inferior izquierda, puede observarse como alrededor de las picaduras formadas aparece zonas planas en diferentes planos indicando el desarrollo de la fisura que conduce a la fractura.

La superficie de fractura cuando el acero ha sido dañado en un medio de concentración de cloruros 1,5M muestra poca estricción de área tal y como se observa en la figura IV.121. Esto es debido al daño producido por las picaduras, tal y como puede verse en la parte izquierda de la imagen IV.121. Las picaduras son tan intensas que consiguen reducir la sección del material en casi un cuarto del perímetro del acero. La imagen lateral situada en la parte superior derecha de la figura muestra una picadura profunda de gran diámetro que presumiblemente ha generado el proceso de CBT. A partir de esta picadura la superficie presenta zonas planas en diferentes planos provocados por el crecimiento de la fisura. Este crecimiento de grieta ha podido ser acelerado por otras picaduras dispuestas a su alrededor, aumentando la velocidad de propagación de la fisura.

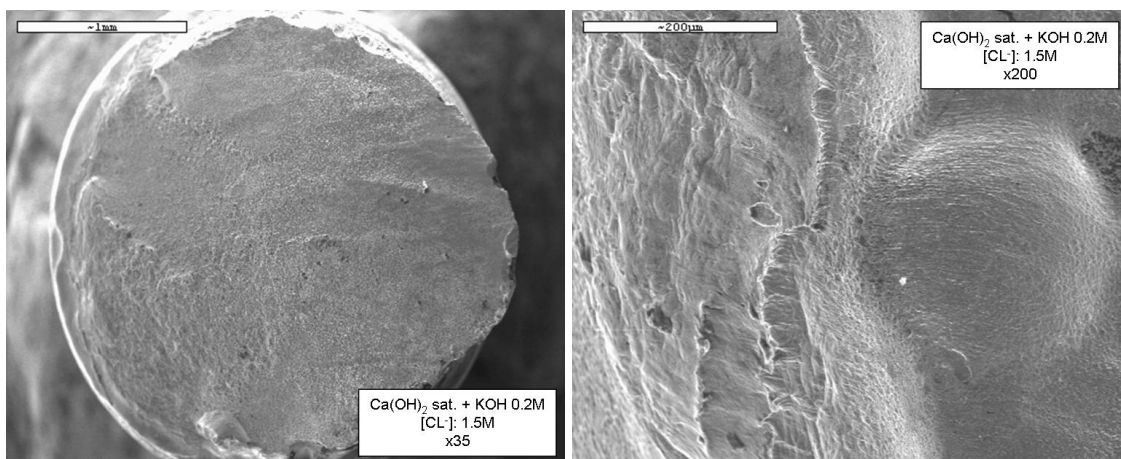


Figure IV.121. Surface analysis of HSSS 1.4436 exposed at pH 12.5 + 1.5M Cl<sup>-</sup>.

### pH 13,2

El acero expuesto en este medio presentan mayor resistencia al ataque inducido por el ión cloruro que en el medio anterior, tal y como se expone en la tabla IV.28 sólo en los casos a partir de 1,0M se ha podido inducir picadura mediante voltametría cíclica en el acero. En la tabla IV.29 se presentan los valores de carga electroquímica generada durante el proceso de picadura, especificando la generada en cada ciclo, la carga total del ensayo y la carga por unidad de área.

Table IV.29..Electrochemical charge generated during the pitting corrosion process in pH 13.2.

[Cl <sup>-</sup> ]/ M	Q 1cy/ C	Q 2y/ C	Q tot/ C	Q C/cm <sup>2</sup>
1.0	14.68	15.25	29.94	4.95
1.5	17.46	17.82	35.28	5.84
2.5	341.45	180.18	521.64	86.36

Los valores de carga electroquímica total en este medio son inferiores a los detectados en el medio anterior de menor alcalinidad para la misma concentración de cloruro añadida en el medio, confirmando el aumento de la resistencia a la picadura conforme aumenta la alcalinidad del medio. Los valores de carga determinada en el primer y segundo ciclo son muy bajas. Sin embargo, la carga registrada en el segundo ciclo en el caso de exposición 2,5 vuelve a decrecer debido a las buenas propiedades de repasivación de estos aceros.

Con estos resultados de evaluación del daño por el proceso de picadura no se espera que los aceros expuestos a 1,0 y 1,5M de ión cloruro vayan a sufrir procesos de corrosión bajo tensión ya que el daño provocado mediante la generación de picaduras es insuficiente. Sin embargo, la superficie de exposición del acero en contacto con el medio más clorurado (2,5M) presenta un más ataque severo con acumulación de picaduras a lo largo de su superficie. Este acero expuesto a una concentración de 2,5M reuniría las características para sufrir proceso de CBT.

Una vez ensayados los aceros a tracción fuera del medio se han evaluado sus propiedades mecánicas. Los resultados obtenidos de reducción de área, y localización de la fractura se han presentado en la figura IV.122.

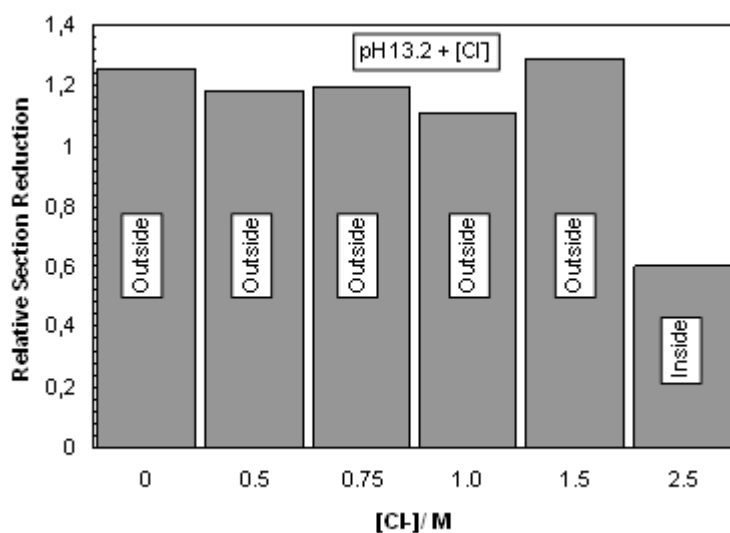


Figure IV.122. Relative section reduction in pH 13.2 + [Cl⁻]

Los parámetros confirman que solamente en el caso de exposición al medio de concentración de cloruros 2,5M se ha producido fenómeno de CBT inducida por el ión cloruro. El acero expuesto a 1,0M aunque rompe dentro de la zona de exposición, no presenta un valor de reducción en área característico de haber sufrido fragilización. Las picaduras no están lo suficientemente desarrolladas como para producir el inicio de la fractura. Un estudio visual para ver la zona de fractura se muestra en la figura IV.123.

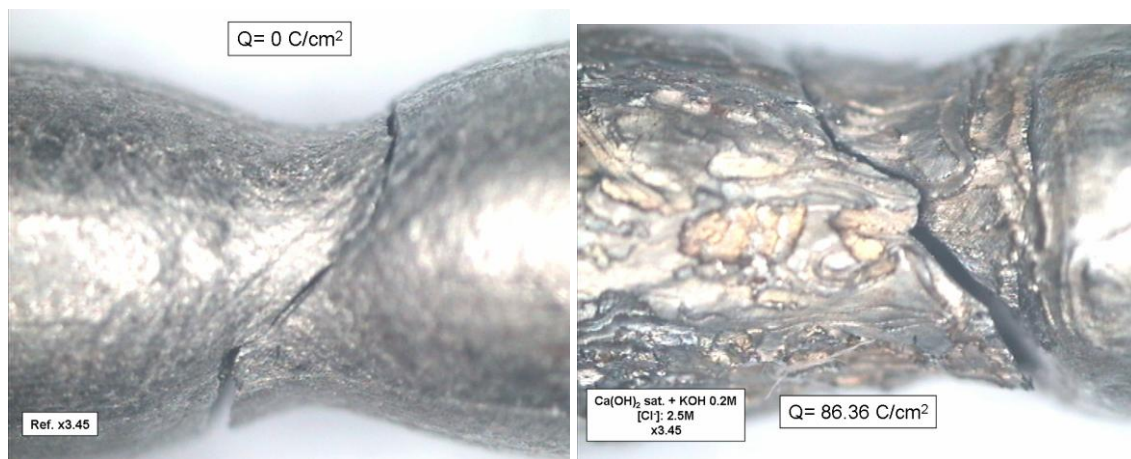


Figure IV.123. Fracture image in exposition area. pH 13.2 +  $[\text{Cl}^-]$ : 2.5M.

La rotura presenta una rotura más frágil incrementándose la superficie de fractura, aún estando severamente atacada. La imagen muestra una fractura frágil signo de haber sufrido proceso de CBT.

#### pH 13,5

En este medio solamente se consiguió generar picadura en el medio contaminado con la máxima concentración de ión cloruro (2,5M). Los valores calculados de carga durante el proceso de picadura en este medio se exponen en la tabla IV.30

Table IV.30. Electrochemical charge generated during the pitting corrosion process in pH 13.5.

$[\text{Cl}^-]/\text{M}$	Q 1cy/ C	Q 2y/ C	Q tot/ C	Q C/cm2
2.5	65.26	11.41	68,94	11.41

El valor de carga electroquímica en este medio no es alto comparado con los calculados para el medio de pH 13,2 y 12,5 para la misma concentración de cloruros. En la tabla puede observarse como en el segundo ciclo el proceso de picadura que se genera es seis veces menos intenso que el generado en el primer ciclo indicando las buenas condiciones de repasivación del acero en este medio. Tanto la baja carga electroquímica

generada en el primer ciclo, como el decrecimiento de ésta en el segundo ciclo ponen de manifiesto la alta resistencia del acero en este medio al ataque del ión cloruro.

En la figura IV.124. están expuestos los parámetros calculados de los ensayos de tracción para todos los ensayos realizados en este medio localizando el lugar de la fractura.

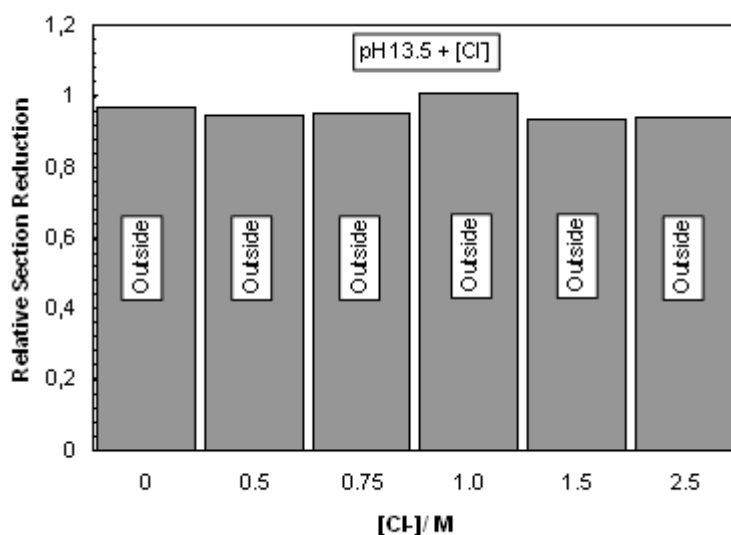


Figure IV.124. Relative section reduction in pH 13.5 + [Cl<sup>-</sup>]

Los valores de reducción de sección muestran como no se ha llegado a producir CBT en el caso del acero dañado en la disolución de 2,5M. Este caso sería un caso límite en el que se han detectado picaduras en el acero pero que no son lo suficientemente intensas como para inducir fragilización en la rotura.

En la tabla IV.31. se presenta un resumen con todos los valores de carga electroquímica que se han registrado durante el proceso de generación de picadura en cada acero y medio, y sus correspondientes valores de reducción relativa de sección, indicando si se ha detectado procesos de CBT en el estudio fractográfico.

Table. IV.31. Summary of electrochemical nad mechanical parameters.

Media	Q/ C/cm <sup>2</sup>	Relative Section Red.	SCC
pH 12.5 + 0.75M	5.61	0.90	No
pH 12.5 + 1.0M	<b>11.31</b>	<b>030</b>	<b>Yes</b>
pH 12.5 + 1.5M	<b>32.91</b>	<b>0.27</b>	<b>Yes</b>
pH 12.5 + 2.5M	109,89	0.94	No
pH 13.2 + 1.0M	4.95	1.11	No
pH 13.2 + 1.5M	5.84	1.28	No
pH 13.2 + 2.5M	<b>86.36</b>	<b>0.60</b>	<b>Yes</b>
pH 13.5 + 2.5M	11.41	0,93	No

Como puede observarse en la tabla IV.31, el acero presenta mayor resistencia frente a los procesos de corrosión bajo tensión inducida por el ión cloruro, cuanto mayor es el pH de la disolución, esto concuerda con los resultados obtenidos en el estudio electroquímico del material, en los que se concluida que la resistencia a la corrosión localizada decrecía al aumentar el pH.

A la visa de los resultados obtenidos se puede concluir que los aceros en los que se ha producido un daño mediante corrosión por picadura inducida por el ión cloruro superior a un valor de carga en torno a los 10C/cm<sup>2</sup> es posible que se generen procesos de corrosión bajo tensión en el acero una vez llevado a rotura. Si el valor de carga causado por el daño supera los 90C/cm<sup>2</sup> el ataque es masivo convirtiéndose en un ataque general en toda la superficie del acero, inhibiendo el crecimiento de las picaduras en profundidad y evitando así el proceso de corrosión bajo tensión.

En al figura IV.125. se presenta la relación Cl-/OH- en función de la carga electroquímica generada durante el proceso de picadura, indicando con una línea discontinua en valor de carga por encima del cual se ha detectado fenómenos de corrosión bajo tensión.

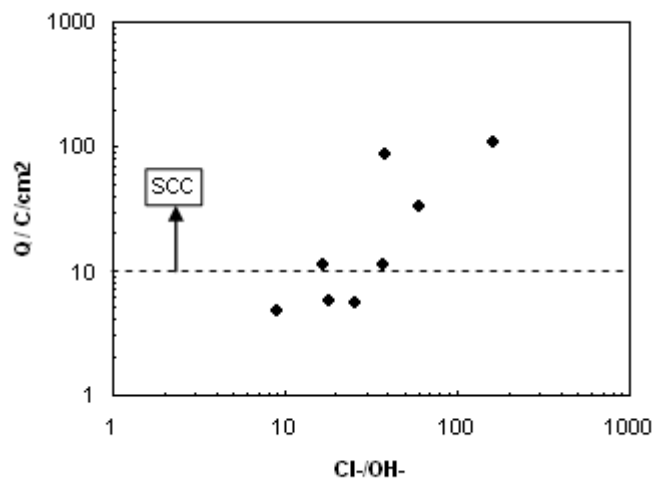


Figure 125. Stress Corrosion Cracking risk related with electrochemical charge.

Desde el punto de vista de la durabilidad de las estructuras pretensadas utilizando acero inoxidable de alta resistencia 1.4436 de 3,5mm puede deducirse que a partir de un valor de  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  de 20, el acero sometido a carga podría presentar riesgo de sufrir corrosión bajo tensión.

Mediante este método de ensayo se ha podido definir cuantitativamente el daño mínimo necesario para la aparición de riesgo de procesos de corrosión bajo tensión inducida por el ión cloruro en el acero inoxidable de alta resistencia 1.4436 cuando está expuesto a medios alcalinos contaminados con cloruros capaces de producir ataque por picadura. Estos valores límites de carga electroquímica generada entre 10-80C/cm<sup>2</sup> y un valor umbral de  $\text{Cl}^-/\text{OH}^- > 20$  variarán con las dimensiones del acero y tipo de acero inoxidable.



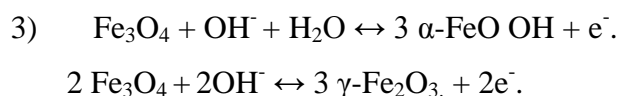
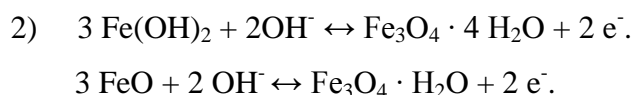
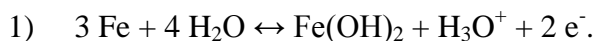
## V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

### V.1. Sinergias en el proceso de pasivación de los aceros convencionales de pretensado e inoxidables de alta resistencia en medios alcalinos que simulan la fase acuosa de los poros del hormigón.

#### Influencia del pH en la pasivación.

El acero convencional de pretensado presenta un comportamiento pasivo en el rango de pHs alcalinos estudiados (12,5-13,5). El crecimiento inducido de la película pasiva mediante las CV ha mostrado la aparición de una meseta de pasivación en el intervalo de potenciales [-50,+500] mV vs. SCE. En esta meseta se ha detectado un aumento en los valores de corriente residual de pasivación conforme aumenta el pH del medio. Este aumento en la densidad de corriente residual de pasivación hace pensar que la capa pasiva que se forma al aumentar el pH del medio es más conductora y posee composición diferente. El aumento de densidad de corriente al aumentar el pH también se ha detectado en los valores de densidad de corriente calculados mediante la medida de la  $R_p$ , acompañado por un descenso en los valores de  $E_{corr}$ .

Analizando bibliografía existente sobre el mecanismo de pasivación del hierro en medio alcalino (pH~14) [MacDonald D.D. 1977, Hugot-Le Goff A. 1990, Flis J. 1996, Zakrocymsky T. 1985 (1), Zakrocymsky T. 1985 (2), Joiret S. 2002] se han propuesto los siguientes procesos para explicar la formación de la capa pasiva:



Según esta serie de reacciones, la capa pasiva podría estar constituida por mezcla de alguno de estos óxidos o de todos, dependiendo de las condiciones de crecimiento.

Cuanto más anódico es el potencial aplicado en la capa pasiva coexistirán especies más oxidadas [Sanchez M. 2006, 2007, Freire L. 2009]. La aparición de los picos de oxidación de estas especies en el voltograma depende de la velocidad de barrido, del pH del medio de exposición y del estado superficial del acero [MacDonald D.D. 1977], de ahí que muchos picos no aparezcan en los voltogramas.

Estudios realizados mediante espectroscopía Raman en medios alcalinos de pH 14 con hierro [Hugot-Le Goff A. 1990] han comprobado que la capa pasiva estaría constituida esencialmente por especies de Fe(II)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en la región más próxima al metal, y una zona más externa constituida por los productos de oxidación de ésta (especies de Fe(III) del tipo FeOOH y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Esa capa más externa estaría más enriquecida en óxidos de Fe(III) cuanto más cercano sea el potencial de generación al potencial de oxidación del agua, coincidiendo estos resultados con estudios previos [Froelicher 1983, Dunnwald 1984].

Dentro de este contexto, algunos autores han abordado investigaciones sobre como podría ocurrir el crecimiento de la capa pasiva del hierro mediante estudios de impedancia considerando su comportamiento como un semiconductor de tipo n basándose en la teoría de Mott-Schottky [Castro E.B. 1993, 1994], siendo la interfase del semiconductor la unión capa pasiva-metal. Estudios de crecimiento controlado (potenciostáticamente) de la capa pasiva en armaduras, han encontrado que la conductividad de dicha capa disminuye conforme se ennoblece el potencial aplicado en el rango de potenciales de la meseta de pasivación [Sánchez M. 2006, 2007, 2009, Freire L. 2009]. Estos cambios en la conductividad se han asociado a una diferente concentración de especies donantes (vacantes de oxígeno) que posee la capa pasiva, resolviendo que un aumento en la concentración de donantes formaría una capa pasiva más conductora y menos estable. Otros trabajos también deducen que la conductividad de las especies que forman la capa pasiva disminuye en este orden: Fe(II) > Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > Fe(III) [Antony 2005, Sánchez M. 2006, 2007, Freire L. 2009]. Por lo tanto una menor conductividad en la capa pasiva se asocia a una mayor presencia de especies de Fe(III).

El hecho de que en el presente estudio se haya detectado un aumento en la conductividad de la capa pasiva conforme aumenta el pH del medio en el que se forma, podría ser debido a una menor presencia de Fe(III) en la misma, y más compuestos de

Fe(II) y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. A la vista de estos resultados se propone un modelo termodinámico de la estructura de la capa pasiva del acero convencional de pretensado en medios alcalinos que simulan la fase acuosa de los poros del hormigón en función del pH, tomado como referencia el propuesto para armaduras expuestas a pH 13,2 [Sánchez M. 2009]. La representación esquemática de la estructura de la capa pasiva y sus propiedades, se presenta en la figura V.1.

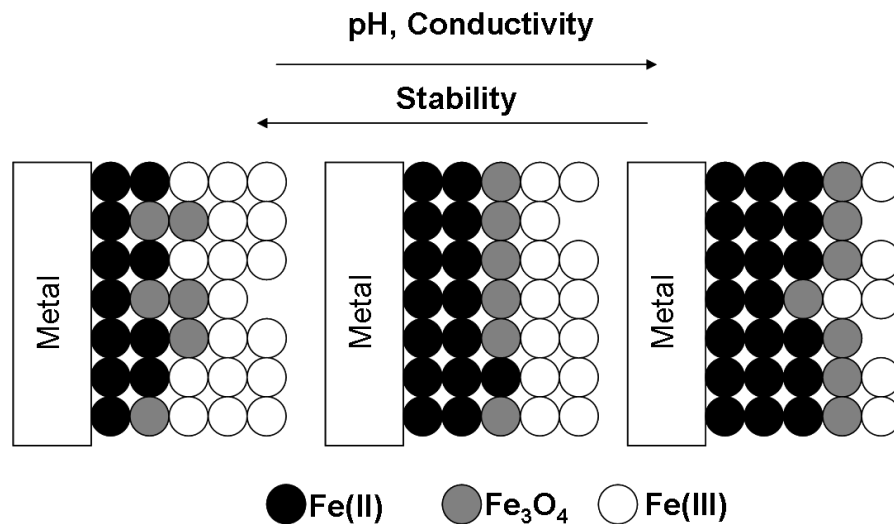


Figure V.1. Schamatic passive layer model for Conventional prestressing steels in alkaline media. pH Influence.

En el caso del acero inoxidable de alta resistencia también presenta un comportamiento de pasivación en el rango de pH ensayado. En el estudio realizado en la tesis se ha delimitado experimentalmente por CV que el rango de potenciales en el que se forma la capa pasiva ocurre entre [-500, +100] mV vs. SCE, aunque no se ha encontrado una influencia clara del pH del medio en las corrientes residuales de pasivación, como así se vio en el acero convencional. Sin embargo, este tipo de acero inoxidable (1.4436), y en general los aceros aleados con cromo, presentan un fenómeno de transpasividad conforme aumenta el potencial anódico de barrido. Esta región se asocia a la oxidación de los óxidos de Cr(III), formados durante la pasivación del acero, a óxidos de Cr(VI). Durante este proceso se ha visto en los voltagramas del acero inoxidable estudiado, un aumento de corriente que aparece posterior a la meseta de pasivación tal y como se aprecia en la figura V.2.

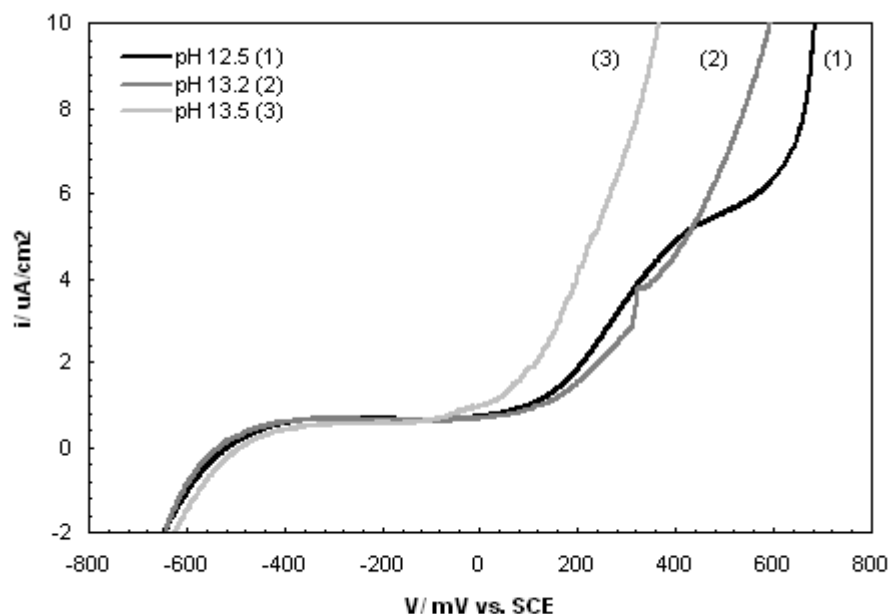


Figure V.2. High strength stainless steel 1.4436 voltammogram in alkaline media.

Tal y como puede observarse conforme aumenta el pH del medio las densidades de corriente que se detectan son mayores en la región de potencial entre 0 y +500mV vs. ECS. A pH 12,5 el fenómeno de transpasividad produce una segunda meseta de pasivación hasta el potencial de oxidación del agua ( $E \sim +600$  mV vs. ECS). Conforme aumenta el pH alcalino (pH 13,2 y 13,5), la segunda meseta de pasivación no se estabiliza y se produce un aumento de corriente, cada vez más pronunciado, conforme aumenta la alcalinidad del medio. El aumento de la conductividad en esta zona parece ser debido a una menor presencia de Cr en la capa pasiva, ya que como se ha comentado, esta zona es debida a la oxidación de los óxidos de Cr(III) a Cr(VI) [Arlt N. 1991, 1993, Laycock N.J.1995].

Por otro lado las medidas de  $E_{corr}/i_{corr}$  han detectado una respuesta similar, apareciendo un aumento en los valores de densidad de corriente al aumentar el pH del medio de exposición. Este hecho también induciría a pensar que debido a la diferente conductividad de la capa pasiva debe de haber variación en la composición de la misma conforme varía el pH del medio de exposición.

El crecimiento y la respuesta de la capa pasiva del acero inoxidable también se han intentado modelizar considerando que dicha capa pasiva se comporta como un

semiconductor. A diferencia del acero convencional, la capa pasiva en el acero inoxidable se considera constituida como si fueran dos semiconductores unidos, uno externo de tipo n y otro interno de tipo p [Carmezim M.J. 2005, Hakiki N.E. 2000]. El semiconductor más externo en contacto con el medio estaría enriquecido en Fe(III) y la capa interna estaría compuesta por óxidos mixtos anhidros de Fe-Ni-Cr en forma de espinela [Abreu C.M. 2006, Freire L. 2009]. De hecho, algunos autores, proponen que el Ni presente en la espinela podría sustituir al Fe o Cr aumentando de esta forma la conductividad de la capa pasiva [Abreu C.M. 2006].

Algunos autores [Addari D., 2008, Freire L. 2009] han estudiado los procesos de pasivación del acero inoxidable por XPS en un rango de pH 9-13, encontrando un aumento en la relación  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  al aumentar el pH del medio, informando de un incremento de la conductividad de la capa pasiva al aumentar el pH, al igual que se ha comentado en el caso de los aceros convencionales. También se han detectado variaciones en la concentración de Cr y Ni al variar el pH del medio. El aumento del pH parece producir una disminución del contenido en Cr en la capa pasiva debido a que la solubilidad del Cr aumenta conforme aumenta el pH del medio. Respecto a la concentración de Ni se ha encontrado un aumento al aumentar la alcalinidad del medio, la mayor o menor proporción de Ni condicionará la distribución de Cr en la capa pasiva determinando el crecimiento de la capa pasiva y el comportamiento frente a la corrosión del acero [Abreu C.M. 2006].

En base al análisis de la bibliografía consultada sobre la composición de la capa pasiva en el acero inoxidable en medio alcalino, el aumento de la conductividad de la capa pasiva detectado experimentalmente en el presente trabajo con el acero inoxidable de alta resistencia empleado 316, muestran que al aumentar el pH debe ser un efecto sinérgico de tres factores:

1. El aumento de especies donantes, provocado por la mayor proporción de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en la capa pasiva.
2. Por la solubilización del Cr en la capa pasiva al aumentar el pH del medio.
3. Por el aumento de la concentración de Ni en la capa pasiva. Por tanto, conforme aumenta la alcalinidad del medio la capa pasiva estará

caracterizada por una menor estabilidad y mayor conductividad debido a la presencia de especies donadores.

Al igual que para el caso del acero convencional de pretensado, se propone un modelo esquemático de cómo estaría constituida la capa pasiva en el acero inoxidable de alta resistencia en base a los datos experimentales recogidos en este trabajo y con el apoyo de la bibliografía [Abreu C.M. 2006, Addari D., 2008, Freire L. 2009] que se recoge en la figura V.3.

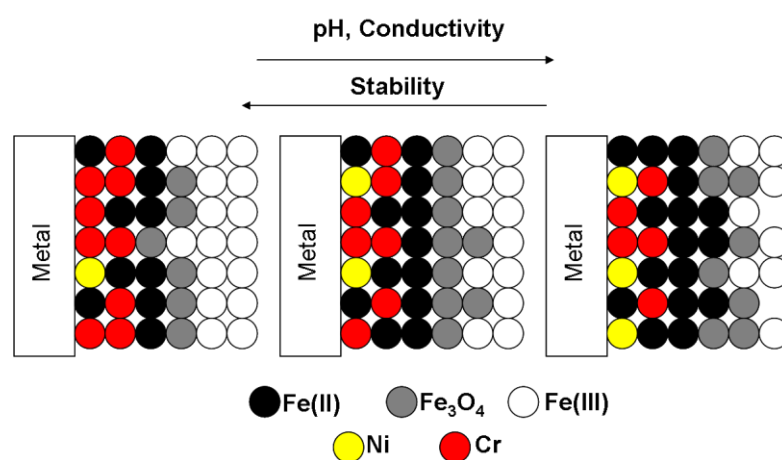


Figure V.3. Schamatic passive layer model for High Strength stainless steels in alkaline media. pH influence.

#### Influencia de la temperatura en la pasivación del acero inoxidable.

A partir del hecho de que variaciones en la temperatura del medio inducen cambios en el comportamiento de los semiconductores, se analizaron los cambios en la capa pasiva del acero inoxidable expuesto a un medio de composición Ca(OH)<sub>2</sub> sat. + KOH 0.2M a tres temperaturas: 5, 25 y 50°C.

La capa pasiva inducida mediante voltametría cíclica no manifiesta cambios significativos al variar la temperatura, aunque se produce un leve aumento en los valores de corriente en la zona de transpasividad. En los resultados obtenidos mediante  $E_{corr}/i_{corr}$  es donde más claramente se aprecia la variación que provoca la temperatura en el comportamiento de la capa pasiva. En la figura V.4 se muestra como el aumento de la

temperatura provoca un aumento de las densidades de corrientes registradas en el acero y un descenso en el pH del medio, efecto contrario al detectado en los casos a T: 25°C y diferentes pH, donde menores pH inducían menores densidades de corriente. El aumento de la densidad de corriente detectado confirma la mayor conductividad de la capa pasiva formada a 50°C, con lo que cabría suponer que la capa pasiva que se forma podría ser diferente.

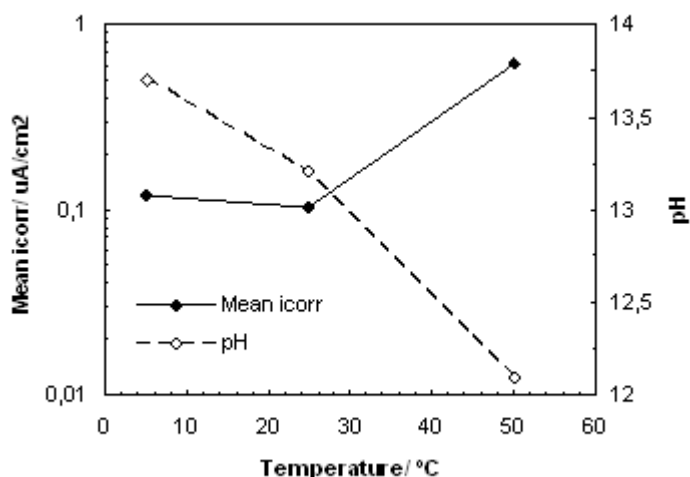


Figure V.4. Mean  $i_{corr}$  and pH dependence with temperature in  $Ca(OH)_2$  sat + KOH 0.2M media.

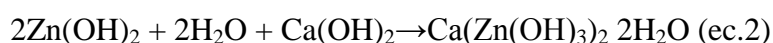
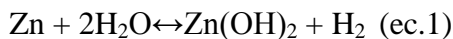
Apenas existen estudios de este tipo en la literatura, los encontrados indican que el aumento de la conductividad es debido el aumento de la movilidad de las vacantes inducido por el aumento de la temperatura. Otro efecto sinérgico del incremento de la temperatura sería la aparición del efecto Zener, el cual propone que se reduce la zona denominada como banda prohibida del semiconductor (GAP) debido al aumento de la temperatura, facilitando de esta forma la electromigración de vacantes hacia el acero [Szkłarska-Smiałowska 2002]. Por tanto un aumento en la temperatura del sistema induce un aumento en la conductividad de la capa pasiva reduciendo la estabilidad de ésta.

## V.2. Acero Galvanizado de alta resistencia.

El acero galvanizado, sin embargo, sigue un comportamiento muy diferente a los aceros inoxidables y aceros convencionales en los medios alcalinos. El zinc en medios

alcalinos también se oxida pero sus productos de oxidación no son pasivantes [Pourbaix M. 1967]. Solamente si el acero galvanizado está en contacto con medios alcalinos en presencia de determinados cationes (como calcio) puede ser pasivado. La capa pasiva que se forma con el tiempo, sin embargo, es aislante por lo que su comportamiento no podría ser modelizado como un semiconductor.

En el acero galvanizado embebido en hormigón, el proceso de pasivación es dependiente de la concentración de cationes calcio presentes. La toma de contacto del acero galvanizado con los medios alcalinos provoca la oxidación de la capa externa de Zn evolucionando hidrógeno sobre la superficie del material, como se ha comentado a lo largo de la tesis. Los productos de oxidación del Zn ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn(OH)}_2$ ) que se producen con el medio alcalino presentan alta solubilidad, careciendo de propiedades pasivantes [Blanco 1986, Macias 1990]. La pasivación del acero galvanizado se logra gracias a la reacción de los productos de oxidación del Zn con los iones  $\text{Ca}^{2+}$  presentes en la disolución de los poros del hormigón, formando un recubrimiento de hidroxizincato cálcico, según las reacciones que propone [Liebau G. 1972]:

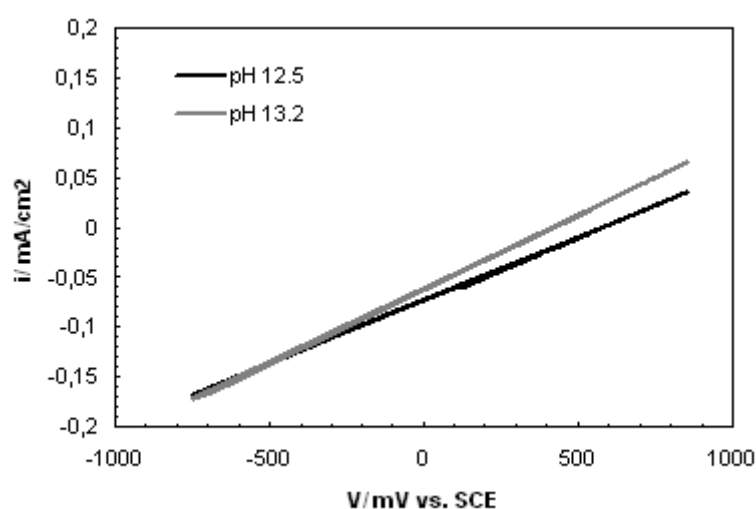


Para que el proceso sea eficaz y permita proteger y aislar el acero galvanizado, debe estar presente una mínima concentración de iones calcio en el medio debido a la presencia de  $\text{Ca(OH)}_2$  formado en la hidratación del cemento. Estudios sobre el contenido en calcio en la fase acuosa de los poros de hormigón han encontrado que hay una disminución del contenido en calcio conforme aumenta el pH del medio [Fratini N. 1949, Moragues A. 1987], de ahí que aparezca una concentración mínima de calcio en disolución a partir de la cual el acero galvanizado no se puede pasivar. Esa concentración mínima se alcanza en  $\text{pH} \leq 13,3$ , indicando que a pH mayores el acero galvanizado no se puede pasivar [Macias A. 1990].

La técnica de voltametría cíclica no se emplea habitualmente, como se ha hecho en la presente tesis, en los estudios con el acero galvanizado expuesto a medios alcalinos, sin embargo se ha visto que se puede obtener información valiosa del proceso de evolución de hidrógeno y de la formación de la capa pasiva con el tiempo. La



generación y comportamiento de la capa pasiva del acero galvanizado se ha estudiado en dos etapas: 1) en el momento de la toma de contacto del Zn con los medios alcalinos y 2) pasados 35 días de exposición al medio alcalino. Las CV realizadas en el primer momento de contacto muestran un aumento de corriente de un orden de magnitud conforme aumenta el pH del medio y descende el contenido  $\text{Ca}^{2+}$  en disolución. Sin embargo, los voltagramas realizados a los 35 días muestran claramente la existencia de una capa pasiva en los medios de pH 12,5 y 13,2. Analizando la respuesta de la capa pasiva formadas a éstos pH, se detecta que muestra un comportamiento lineal tipo “Ley de Ohm”, tal y como puede observarse en la figura V.5, no apareciendo los típicos picos de oxidación ni del Fe ni del Zn. Los valores de las pendientes de las curvas registradas a los 35 días en pH 12,5 y 13,2 son muy similares ( $\alpha_{12,5}$ :11.6 $\Omega$  y  $\alpha_{13,2}$ :10.4 $\Omega$ ), indicando la similitud que existe entre las capas pasivas formadas en ambos medios.



V.5. Voltagrams of Zn in pH 12.5 and 13.2 after 35 exposition days.

Por otro lado, las medidas de  $E_{\text{corr}}/i_{\text{corr}}$  permiten comparar la formación de la capa pasiva cuando el acero galvanizado está expuesto al rango de pH alcalino propio del hormigón. En los tres casos estudiados el contacto del recubrimiento galvanizado con el medio alcalino provoca la disolución anódica del Zn y la evolución de hidrógeno sobre la superficie del recubrimiento. Mediante el estudio del potencial de corrosión se ha podido estimar la duración de la etapa de evolución de hidrógeno acompañada por la disolución de Zn, ya que estas reacciones se producen a potencial menores de -1000mV vs. ECS. El medio de pH 12,5 es donde esta etapa es más breve, desapareciendo a las

pocas horas debido a que el medio está saturado en  $\text{Ca(OH)}_2$ , que facilita la formación de la capa pasiva aislante. Conforme aumenta el pH y la concentración de iones calcio disminuye, las reacciones de oxidación se alargan, como se detectó para el medio de pH 13,2, no llegándose a la pasivación en el medio de mayor alcalinidad (pH 13,5) donde la concentración de iones  $\text{Ca}^{2+}$  es muy baja, disolviéndose de forma continua el recubrimiento galvanizado.

Estudios realizados sobre la capa pasiva para conocer su morfología mediante SEM, han mostrado que los cristales de hidroxizincato formados a bajos pH son más pequeños, recubriendo perfectamente la superficie. Sin embargo, al aumentar el pH y disminuir la concentración de calcio, se forman unos cristales de mayor tamaño que pueden dejar poros en el recubrimiento [Blanco M.T. 1986]. En base a estos resultados morfológicos se explica el comportamiento de la capa pasiva de hidroxizincato formada a diferentes pH en el presente estudio, ya que cuanto mayor sean los cristales peor recubrirán la superficie.

#### Influencia de la temperatura en la pasivación del acero galvanizado.

El efecto que produce la temperatura en los procesos de pasivación en el acero galvanizado viene determinado tanto por el efecto de ésta sobre las reacciones que tienen lugar, como por las variaciones en el pH que provoca la variación de la temperatura. Según el estudio realizado por CV a los 35 días de exposición, el medio de composición  $\text{Ca(OH)}_2$  sat. a las tres temperaturas induce la formación de una capa pasivante, aunque se ha detectado un aumento en la conductividad de ésta a 50°C. Este aumento se asocia en principio a un menor contenido de iones calcio en el medio, ya que el aumento de la temperatura provoca una mayor precipitación de  $\text{Ca(OH)}_2$  en disolución formando una capa pasiva menos protectora y más conductora.

En el medio de composición  $\text{Ca(OH)}_2$  sat. + KOH 0,2M ensayado a 5 y 50°C muestra la formación de una capa pasiva menos protectora que a 25°C, mostrando los voltagramas una señal mixta de Fe/Zn a los 35 días de exposición, indicando el consumo parcial de la capa externa de Zn puro. Este comportamiento se debe al poco espesor y a la heterogeneidad de la capa externa de Zn, el empleo de un acero

galvanizado de mayor espesor de capa evitaría el consumo parcial de la capa exterior galvanizada, desarrollando una capa pasiva protectora similar a la formada a 25°C.

Estos resultados indican que el acero galvanizado sólo se pasivaría en contacto con medios de un  $\text{pH} < 13,3$ . Ensayos con armaduras galvanizadas embebidas en hormigón y mortero, han mostrado como los aceros galvanizados se pasivan durante las primeras horas en contacto con el medio alcalino [Andrade C. 2004, Tittarelli F. 2010] debido a que durante este primer periodo, por la hidratación del cemento se produce una saturación de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en el interior de los poros, con suficiente contenido en  $\text{Ca}^{2+}$  en el medio para iniciar la formación de la capa pasivante de  $\text{HZnCa}$ . Una vez que la capa pasiva se ha formado permanece estable ante posteriores incrementos de pH producidos por la incorporación de otros álcalis al avanzar la hidratación del cemento, asegurando que el acero galvanizado permanezca pasivo [Santos P. 1986, Tan 2008, Andrade C. 1983].

Respecto a la variación del nivel de carga mecánica al que está sometido el acero en los procesos de pasivación, mediante medidas de  $E_{\text{corr}}$  e  $i_{\text{corr}}$  se ha detectado un aumento en el valor de carga electroquímica calculada desde la toma en contacto hasta la pasivación del acero. Este efecto podría ser debido la aparición de microgrietas en la capa galvanizada provocadas por la carga mecánica externa [Reumont G. 2001, Alonso M.C. 2006], activando las subcapas internas del recubrimiento retardando de esta forma el proceso de pasivación.

### **V.3. Resistencia frente a la corrosión por picadura de los aceros de alta resistencia.**

Los estudios frente a la resistencia del ión cloruro también se han realizado mediante voltametría cíclica y medidas periódicas de  $E_{\text{corr}}$  e  $i_{\text{corr}}$ . En los tres aceros de alta resistencia se ha encontrado un aumento en la susceptibilidad a la picadura del ión cloruro conforme disminuye el pH y aumenta el contenido de ión cloruro en el medio, independientemente del tipo de capa pasiva.

Es común encontrar en la bibliografía [Cid M. 1988, Goñi S. 1990, Guocheng L. 2008] estudios en los que la susceptibilidad a la generación de picadura se evalúa mediante voltametría cíclica para la determinación de parámetros como: 1) potencial de picadura ( $E_{\text{pic}}$ ), 2) el potencial de repasivación ( $E_{\text{rep}}$ ), 3) el potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ )

y 4) la diferencia entre estos potenciales. Sin embargo, esta forma de evaluar la susceptibilidad de un metal a la generación de picadura inducida por el ión cloruro, puede presentar mucha dispersión, ya que la aparición de estos potenciales es muy dependiente del estado superficial del acero (inclusiones, defectos, etc), y de la heterogeneidad de la capa pasiva y de las condiciones del ensayo (velocidad de barrido).

Debido a esta aleatoriedad en la aparición de los potenciales críticos a partir de las CV, se ha propuesto en la presente tesis doctoral un método nuevo basado en la determinación de la carga involucrada en el proceso de corrosión por picadura y pudiendo comparar de esta manera la diferente intensidad del proceso de corrosión, en diferentes condiciones de exposición y diferentes materiales. La susceptibilidad a sufrir corrosión por picadura en presencia de ión cloruro, se ha evaluado comparando la carga electroquímica que se produce durante el fenómeno de generación de las picaduras, es decir, evaluando la intensidad del daño que causa el proceso de picadura en los aceros expuestos a diferentes concentraciones de agresivo descrito en la parte experimental (III.2.4). La fiabilidad del método se ha podido determinar relacionando la carga electroquímica (Q) durante el proceso de picadura (mediante la Ley de Faraday), con la pérdida de material debido al proceso de corrosión (gravimétrico). Los resultados muestran que esta forma de evaluar la resistencia frente a la corrosión por picadura es más fiable y está menos afectada por las condiciones del ensayo que el estudio de la aparición de los potenciales característicos del proceso.

#### **V.3.1. Resistencia a la formación de picadura: Estudio comparativo del acero convencional de pretensado e inoxidable de alta resistencia.**

La intensidad calculada del proceso de corrosión (expresada en  $C/cm^2$ ) que sufren los aceros convencionales de pretensado durante el proceso de corrosión por picadura se ha recogido en la figura V.6. En el diagrama se puede observar como al disminuir el pH del medio y aumentar la concentración de iones cloruro en disolución el proceso de corrosión que se registra sobre el acero es más intenso como cabría esperar. La carga registrada en los aceros expuestos en los tres pH y  $[Cl^-] = 0,2M$ , ésta tendencia de aumento de la intensidad del proceso al disminuir el pH del medio es menos clara, esto es debido a que el proceso de corrosión en estas condiciones es ya tan intenso que

no se generan picaduras aisladas sino que se produce una corrosión de tipo general muy intensa.

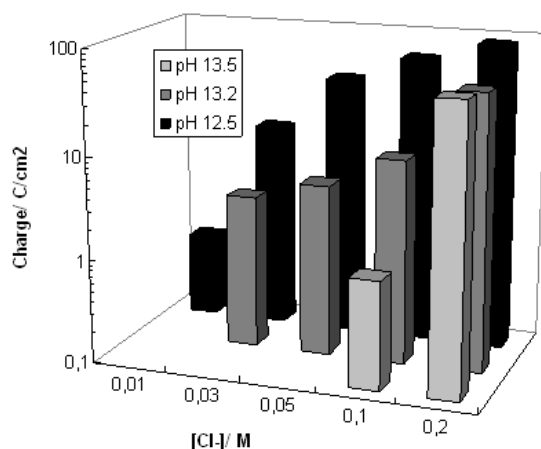


Figure V.6. Electrochemical charge calculated during the pitting corrosion process for conventional prestressing steels in alkaline media.

La figura V.6. muestra claramente como la concentración crítica de cloruros a la cual se detecta el comienzo del proceso de corrosión, aumenta conforme aumenta el pH del medio, siendo la diferencia entre los dos pH extremos (12,5, 13,5) de un orden de magnitud (de 0,01 a 0,1M). Esta diferencia de valores en la concentración crítica de cloruros necesaria para el desarrollo de la corrosión, podría estar asociado al diferente tipo de capa pasiva formada sobre el acero en los diferentes medios.

Aunque no existe un acuerdo entre los investigadores respecto a cómo tiene lugar el inicio de la corrosión por picadura, según la teoría del “*point defect model*” [MacDonald D.D. 1992, Szklarska-Smialowska 2002], el proceso de picadura se debe a la absorción de iones cloruro en la capa pasiva. La absorción del ión cloruro generaría vacantes catiónicas, las cuales mediante electro-migración se dirigirían hacia el metal donde se produciría la aniquilación de éstas debido a la inyección oxidativa de un catión desde el metal a la película pasiva. Sin embargo, cuando la velocidad de aniquilación de las vacantes catiónicas es menor al flujo de vacantes que llega al metal, se produce una acumulación de vacantes catiónicas en la interfase metal-capas pasiva causando el colapso de la película.

El hecho de haber detectado mediante voltametría cíclica un incremento de la concentración crítica de cloruros al aumentar el pH se asocia con el diferente tipo y conductividad de la capa pasiva, y por tanto a la concentración de vacantes que posea la capa pasiva. Las capas pasivas generadas a menores pH presentan menor concentración de vacantes para que el ión cloruro pueda quedar absorbido, de ahí que sea menor la concentración de cloruros necesaria en el medio para el inicio de la picadura.

Mediante medidas periódicas de  $E_{corr}/i_{corr}$  se ha estudiado también el comportamiento del acero convencional en contacto con medios contaminados con ión cloruro. En la figura V.7. se presentan los valores de densidad de corriente media, referidos al ensayo sin cloruros, causada por la adición del ión cloruro.

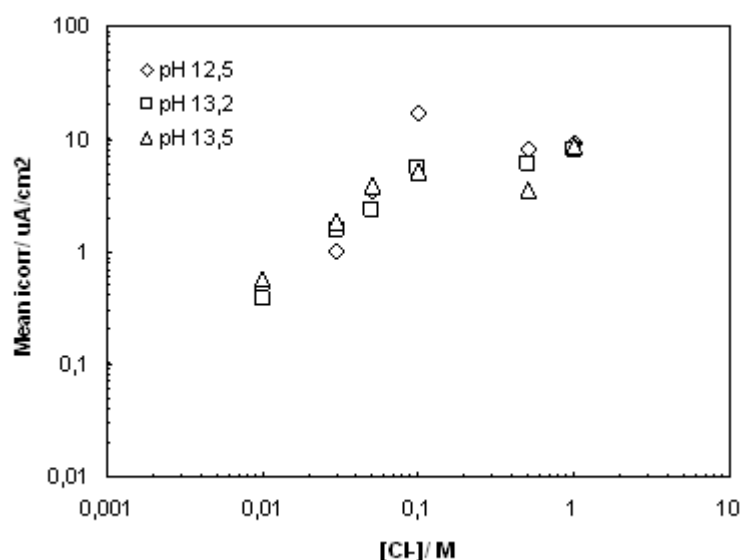


Figure V.7. Mean  $i_{corr}$  values of conventional prestressing steels due to  $Cl^-$ , referred to non contaminated media.

Los valores de la figura V.7. muestran como el aumento de la concentración de iones cloruro produce un aumento en la corriente registrada, siendo este aumento más significativo hasta una concentración de ión cloruro de 0,1M, a partir de la cual el incremento es menor, detectándose una meseta en los valores de intensidad. Sin embargo, en los datos encontrados no se aprecia claramente la influencia del pH en la  $i_{corr}$ . Esto podría ser debido a que los aceros se expusieron al medio con cloruros sin la formación previa de la capa pasiva, facilitando desde el inicio el proceso de corrosión [Poursaee A. 2006]. La concentración mínima de cloruros, para presentar una corrosión

activa, determinada en estos ensayos para los tres pH sería  $[Cl^-]_{crit} \leq 0,01M$  (tomando como criterio de despasivación  $i_{corr} > 0,2 \mu A/cm^2$ ). El valor de concentración crítica de cloruros determinada mediante CV e  $i_{corr}$  expresada en  $Cl^-/OH^-$ , fue entorno a unos valores de 0,05.

En los estudios de resistencia a la corrosión por picadura en el acero inoxidable de alta resistencia se ha encontrado un comportamiento similar al acero convencional, conforme disminuye el pH del medio y aumenta el contenido en cloruros, aumenta la susceptibilidad a la corrosión por picadura. En la figura V.8 se presenta el valor de carga (Q) calculada durante el proceso de picadura en los medios estudiados por CV. Puede observarse como para una misma concentración de iones cloruro la carga calculada aumenta al disminuir el pH del medio, al igual que aumenta la susceptibilidad al proceso de picadura.

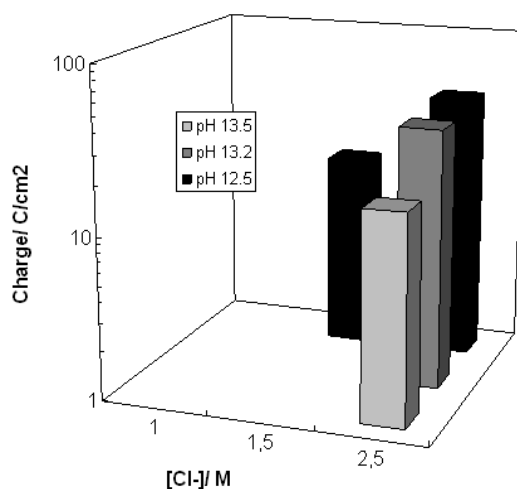


Figure V.8. Electrochemical charge calculated during the pitting corrosion process for high strength stainless steel 1.4436 in alkaline media.

Observando la figura V.8. y comparándola con la obtenida para el acero convencional de pretensado (fig. V.6) queda patente la mejora del comportamiento frente a la corrosión del acero inoxidable de alta resistencia. Comparando la intensidad de los procesos de picadura en función de la concentración de iones cloruro añadida, puede observarse como para que se desarrollen procesos de picadura igual de intensos, la concentración de iones cloruro necesaria en el acero convencional es de entre uno y dos órdenes de magnitud mayor en el acero inoxidable dependiendo del pH del medio.

La diferente conductividad y composición de la capa pasiva en el acero inoxidable comentada en el apartado de pasivación de este material, explica el aumento de intensidad del proceso de corrosión conforme disminuye el pH y aumenta la concentración de iones cloruro. Conforme aumenta el pH del medio la capa está menos oxidada, presentando mayor concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en su composición. También se ha encontrado en estudios como debido a la mayor solubilidad del Cr al aumentar el pH, la presencia de este es menor, consiguiendo una capa con mayor concentración de especies donadoras y más conductora [Addari D. 2008, Freire L. 2009]. Al igual que ocurriría con el acero convencional, la mayor concentración de vacantes al aumentar el pH, provocaría que sea necesario mayor concentración de iones cloruro absorbidos en la capa pasiva, para poder provocar el colapso de vacantes en la interfase metal-capas pasiva como se ha comentado para el caso del acero convencional de pretensado [Szklańska-Smiałowska 2002].

Las medidas de densidad de corriente durante 30 días no han detectado ninguna señal característica de que el acero sufra procesos de corrosión. En la figura V.9 se presentan los datos de la densidad de corriente media inducida por el ión cloruro. Estos valores se han calculado restando la corriente en los ensayos sin presencia de cloruros a la calculada en los casos en los que el acero estuvo expuesto a los medios con cloruros.

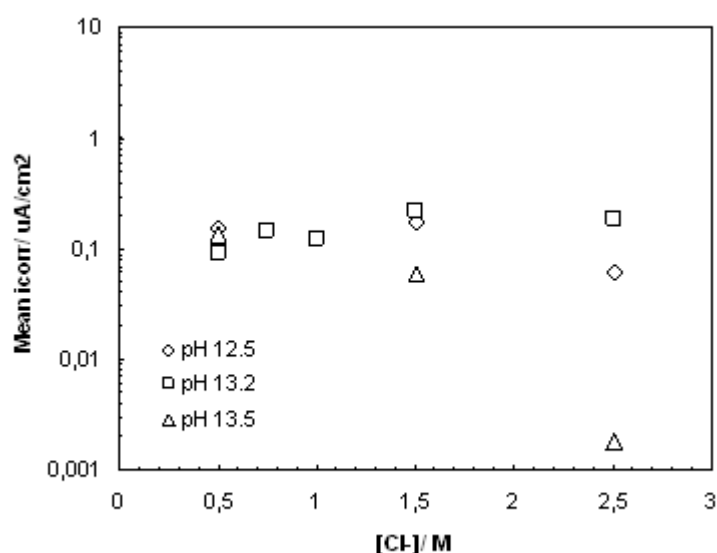


Figure V.9. Normalized mean icorr values induced by the presence  $\text{Cl}^-$  in High strength stainless steel 1.4436.



La concentración crítica de cloruros sólo se ha podido analizar en el caso del acero inoxidable de alta resistencia a partir de los resultados obtenidos mediante voltametría cíclica, ya que como puede observarse de las medidas de  $i_{\text{corr}}$ , no se ha detectado inicio de corrosión en las concentraciones ensayadas. Mediante voltametría se ha encontrado una concentración crítica de cloruros expresado en valores de  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  en torno a 15. Este valor es algo superior al encontrado en la bibliografía para el mismo tipo de acero, para armaduras pasivas, en similar intervalo de pH, que marcan como concentración umbral de cloruros a partir de un valor a partir de 8 [Bertolini L. 1996].

Los altos valores en el parámetro  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  encontrados, indica que no se ha detectado mayor riesgo de sufrir corrosión por picadura debida a la formación de martensita durante el proceso de deformación en frío, tal y como se había postulado en otros aceros inoxidables [Wu Y. 2009, Peguet L. 2007, 2009]. Esto podría ser debido a que el grado de trefilado en el acero inoxidable ensayado no es lo suficientemente alto, y no se ha producido suficiente volumen de martensita durante la deformación en frío, como en los trabajos encontrados en la bibliografía, que se han atribuido este hecho.

#### Influencia de la temperatura en los procesos de picadura del acero inoxidable de alta resistencia.

Siguiendo el mismo procedimiento se ha evaluado la influencia que tiene la variación de la temperatura en la resistencia frente a la corrosión del acero inoxidable de alta resistencia. En la figura V.10, se representa la carga (Q) calculada durante el proceso de picadura en un medio de composición  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat. + KOH 0,2M a tres temperaturas: 5, 25 y 50°C. Puede observarse la influencia de la temperatura en la susceptibilidad de sufrir procesos de corrosión por picadura. Por un lado un descenso en la temperatura provoca una inhibición del proceso de corrosión no registrándose proceso de picadura en todo el rango de concentración de ión cloruro añadido, y por otro, al aumentar la temperatura del medio a 50°C el proceso de picadura comienza a detectarse con la concentración mínima de iones cloruro añadido al medio ( $[\text{Cl}^-]$ : 0,5M).

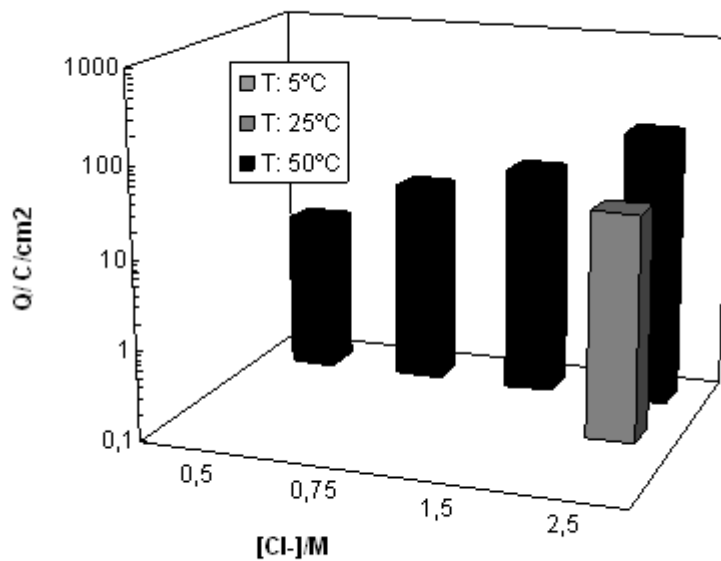
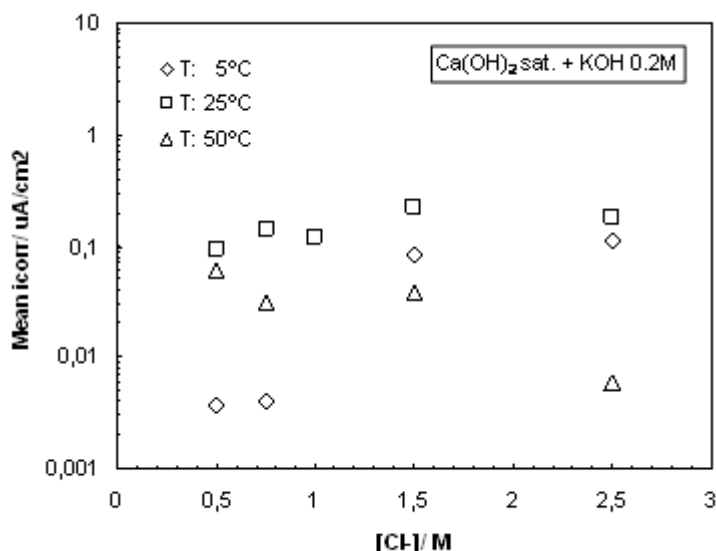


Figure V.10. Electrochemical charge calculated during the pitting corrosion process for high strength stainless steel 1.4436 in alkaline media.

Este aumento de la susceptibilidad a sufrir procesos de corrosión localizada podría ser debido a dos factores: 1) al aumento de la energía cinética del ión cloruro con el aumento de la temperatura, facilitando la llegada e ingreso del ión cloruro en la capa pasiva, y 2) al denominado efecto Zener, el cual explicaría cómo debido a la temperatura se reduce la energía de la banda prohibida (GAP) del semiconductor, esta reducción facilitaría el proceso de electromigración de las vacantes generadas por la absorción del ión cloruro en la capa pasiva hacia el acero, acelerando el proceso de colapso de la capa pasiva con menor cantidad de iones cloruro absorbidos en la misma.

Sin embargo, los ensayos de icorr no han mostrado un aumento de la densidad de corriente normalizada respecto al ensayo sin cloruros tal y como puede observarse en la figura V.11, indicando que no se está produciendo proceso de corrosión suficientemente activo en ningún caso. En los ensayos realizados a 50°C se ha producido un aumento en los valores de densidad de corriente, pero no debido a la adición de cloruros al medio, sino debido a la modificación de la capa pasiva que como se expuso en el apartado de pasivación, la temperatura provoca un aumento de la conductividad de la misma.



V.11. Normalized mean icorr values calculated by the presence of Cl<sup>-</sup> in High strength stainless steel 1.4436 at different temperatures media.

Efecto de la aplicación de una carga mecánica externa en los procesos de corrosión por picadura del acero inoxidable de alta resistencia.

Con el fin de estudiar las posibles variaciones que puede sufrir el acero en su resistencia a la corrosión cuando está sometido a situaciones de tensión similares a las de puesta en servicio en estructuras pretensadas, se ha realizado el mismo estudio mediante voltametría cíclica sometiendo al acero a una tensión del 80% de su carga máxima. Los resultados obtenidos del daño causado durante el proceso de picadura en los tres medios alcalinos con cloruros se exponen en la figura V.12. La figura muestra como la susceptibilidad a la picadura aumenta al aumentar el estado tensional del acero, aunque el aumento del riesgo a sufrir corrosión por picadura depende de la alcalinidad del medio al que esté expuesto el acero.

El mayor aumento de susceptibilidad se registra en el medio de menor pH, donde la concentración umbral de cloruros para el inicio de la corrosión desciende de 1,5 a 0,75M. En el caso de exposición al medio de pH 13,2 también aparece una disminución en la concentración umbral de cloruros de 2,5 a 1M. Sin embargo en el pH de mayor alcalinidad no se detecta dicha disminución.

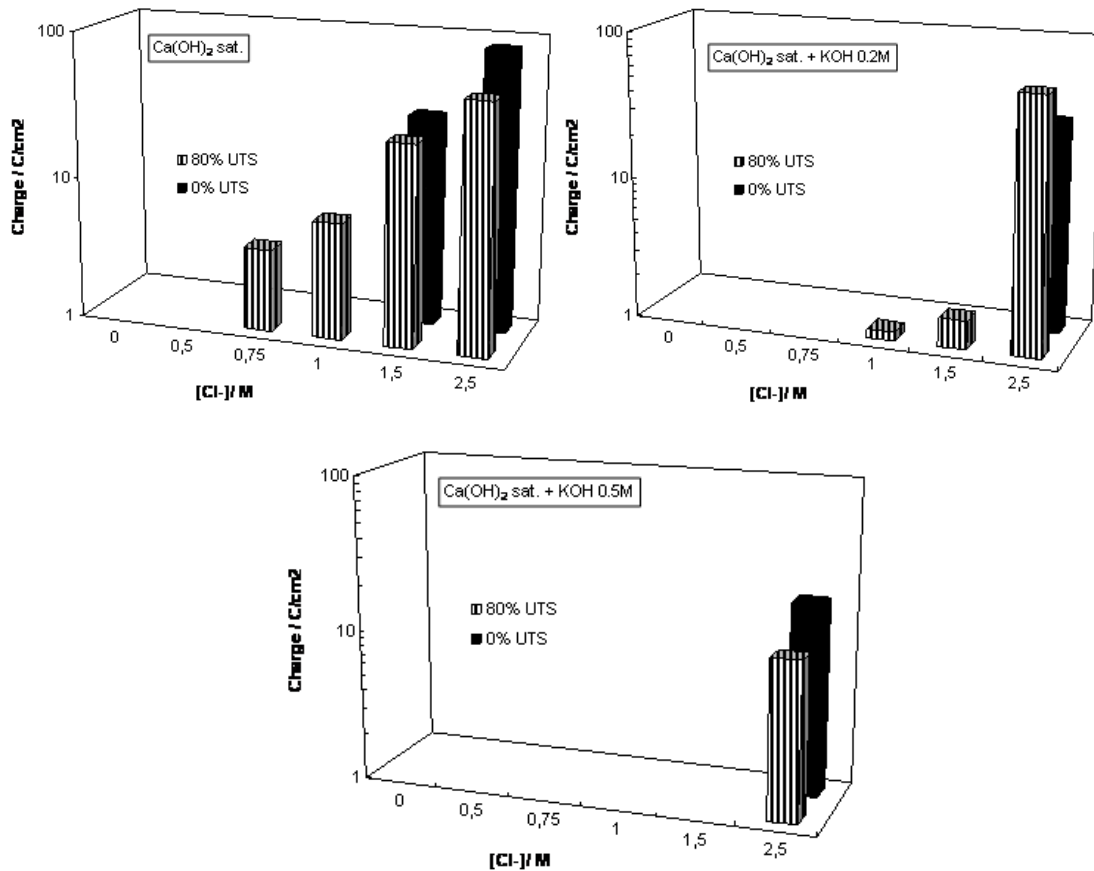


Figure V. 12. Electrochemical charge calculated during the pitting corrosion process for high strength stainless 1.4436 steels in alkaline media at different stress level.

Mientras que en el medio de pH 12,5 aparece un aumento gradual de la intensidad del proceso al aumentar la cantidad de iones cloruro en el medio cuando el acero está sometido a carga mecánica externa, al aumentar la alcalinidad del medio, los procesos de corrosión que se detectan son muy poco intensos en los casos en los que aumenta la susceptibilidad a la generación de picadura. También con estos valores de carga electroquímica se puede estudiar el efecto de la carga mecánica en la intensidad de los procesos de corrosión. Para concentraciones comunes de ión cloruro en el mismo medio pero a diferentes niveles de carga, puede deducirse como el daño generado es similar en los tres medios ensayados, no produciéndose un aumento claro en la intensidad de los procesos de corrosión.

En base a estos resultados, una carga mecánica externa influye de forma más acentuada conforme disminuye el pH del medio disminuyendo la concentración de cloruros mínima para el inicio de la corrosión, es decir, parece que trabajar bajo una carga mecánica impuesta también afecta a la capa pasiva formada en el medio. Los medios con una capa pasiva menos conductora parecen ser más susceptibles a sufrir procesos de corrosión por picadura debido a la aplicación de una carga mecánica externa. Este comportamiento también se ha encontrado en trabajos anteriores aunque sin tener en cuenta la influencia del pH del medio [Diegel R.B. 1976, Chastell D.P. 1979, Lennon S.J. 1984].

Mediante estudios termodinámicos [Takahashi M. 1999] se ha encontrado que el flujo de vacantes catiónicas en los semiconductores aumenta al aplicar una carga mecánica. Esto implica que al aumentar la velocidad del flujo de vacantes catiónicas debido a la tensión aplicada, este flujo es más fácil que supere la velocidad de aniquilación de estas vacantes por incorporación de cationes del metal a la capa pasiva, produciéndose la saturación de vacantes catiónica más rápidamente que si no esta sometido el acero a carga mecánica externa, y finalmente tiene lugar el colapso de la capa pasiva e inicio del proceso de picadura.

El aumento de la susceptibilidad a la corrosión por picadura al disminuir el pH del medio y al aumentar la carga mecánica se justifica teniendo en cuenta que en los casos de menor pH se forma una capa pasiva con pocos agentes donantes ocupando vacantes de oxígeno, indicando que las capas pasivas formadas a bajo pH son más susceptibles a sufrir procesos de corrosión por picadura y que la aplicación de una carga mecánica externa aumenta la velocidad del flujo de vacantes hacia el metal. De esta hipótesis planteada se explica la disminución de la concentración crítica de cloruros de inicio de la corrosión y que la intensidad de los procesos de corrosión aumente al disminuir el pH del medio y aumentar la carga mecánica en presencia de cloruros.

### **V.3.2. Resistencia a la corrosión por picadura del acero galvanizado de alta resistencia.**

Los resultados obtenidos con el acero galvanizado no se pueden comparar con los aceros sin galvanizar ya que la reactividad de la capa exterior de Zn con el medio alcalino es muy diferente a la reactividad del hierro de los aceros. Mientras que el Zn se disuelve anódicamente en contacto con el medio alcalino y sólo la formación de la capa pasiva aislante de hidroxizincato cálcico les protege de la acción directa del medio, los aceros convencionales e inoxidables en contacto con el medio alcalino se pasivan, tal y como se comentó en el apartado de pasivación para este acero.

La susceptibilidad a la corrosión por picadura del acero galvanizado se ha estudiado mediante las mismas técnicas que en los aceros anteriores. El estudio mediante voltametría cíclica se ha planteado en base a la cuantificación de la pérdida de capa galvanizada, mediante la evaluación de la velocidad de disolución de la capa exterior de Zn expuesta a los diferentes medios contaminados con ión cloruro, siendo esta velocidad de disolución proporcional a la carga electroquímica calculada. En la discusión que se plantea en este apartado sólo se ha tenido en cuenta la resistencia del acero galvanizado expuesto a medios de pH 12,5 y 13,2, ya que sólo se ha encontrado formación de capa pasiva en estos pH, dentro del rango estudiado.

Los resultados mediante voltametría cíclica muestran como, al igual que en los otros aceros la susceptibilidad a la picadura aumenta conforme disminuye el pH del medio y aumenta el contenido en cloruros. También mediante este estudio se ha encontrado la capacidad de repasivación de las picaduras al aumentar el potencial anódico de barrido.

En el acero galvanizado expuesto en el medio de pH 12,5 se detecta proceso de corrosión por picadura a partir de  $[Cl^-]$ : 0,5M añadido al medio, sin embargo, el aumento de potencial en el barrido anódico induce la repasivación de la picadura, este fenómeno de picadura-repasivación se mantiene hasta una concentración 1,0M, en el que la picadura del ión cloruro acaba disolviendo todo el recubrimiento galvanizado, dando comienzo la corrosión por picadura del acero. La aparición de picadura en pH 12,5 a estas concentraciones concuerda con trabajos de otros autores [Videm K 1988,

Macias A. 1985, Arenas M.A. 2006], sin embargo, en estos trabajos la voltametría se controló por la intensidad y al alcanzar valores altos de corriente ocasionados por la detección de la picadura comenzó el barrido catódico, no pudiendo observarse el proceso de repasivación de las picaduras formadas, como sí se ha visto en la presente tesis.

Al aumentar la alcalinidad del medio a pH 13,2 no se encuentra señal de picadura hasta una concentración de 2,5M, aunque en este caso vuelve a producirse el fenómeno de repasivación al aumentar el potencial anódico.

Los estudios de CV han permitido evaluar el inicio de corrosión del acero base en valores de  $Cl^-/OH^-$ , teniendo en cuenta la disolución total de la capa galvanizada. Para esta evaluación se ha señalado el valor de velocidad de disolución a partir de la cual la picadura está activa y no puede ser repasivada, consumiendo la capa galvanizada y provocando la picadura del acero (figura IV.83). Mediante esta representación se puede observar como hay un valor umbral de  $Cl^-/OH^-$  de 20 a partir del cual se consume toda la capa galvanizada y comienza la corrosión del acero debido a la picadura del ión cloruro. También estos estudios muestran como hay un aumento de la resistencia a la formación de picadura para una misma concentración de cloruro al aumentar del pH del medio, ya que solamente en los casos estudiados a pH 12,5 se ha consumido todo el recubrimiento.

Los resultados obtenidos de densidad de corriente muestran como el acero galvanizado mediante la pasivación de su superficie con el tiempo, es capaz de soportar una concentración de cloruros de 1M (máxima ensayada), lo que equivaldría a un valor de 10 el valor umbral de  $Cl^-/OH^-$ , encontrado mediante voltametría cíclica. Similares valores de resistencia frente al ión cloruro se ha encontrado en la bibliografía para armaduras galvanizadas expuestas a medios alcalinos [Macias A. 1990].

Aun teniendo presente la limitación de uso del acero galvanizado debido a su incapacidad de pasivarse en medios con  $pH > 13,3$ , en los pH en los que está pasivo también exhibe una alta resistencia frente a la corrosión comparado con el acero convencional. Pudiendo ser utilizado también como alternativa del acero convencional de pretensado.

### Influencia de la temperatura en los procesos de corrosión por picadura en el acero galvanizado.

La variación de la temperatura de los medios contaminados con iones cloruro ha influido de forma diferente atendiendo a la composición del medio. Las medidas calculadas de densidad de corriente en el medio de composición  $\text{Ca(OH)}_2$  sat. ( $\text{pH}_{5^\circ\text{C}}:13,5$   $\text{pH}_{25^\circ\text{C}}:12,6$   $\text{pH}_{50^\circ\text{C}}:11,6$ ), apenas ha influido el efecto de la variación de la temperatura, en los tres casos el acero sufre procesos de picadura metaestables que con el tiempo son repasivadas. La similitud de los procesos de corrosión se ha determinado mediante el cálculo de la pérdida de recubrimiento galvanizado hasta la pasivación del acero, que ha sido similar a las tres temperaturas.

Al aumentar el pH del medio a pH 13,2, el aumento de la temperatura del medio (T:  $50^\circ\text{C}$ ), provoca mayor formación de picaduras metaestables aunque todas son repasivadas, indicando que existe influencia de la temperatura aunque su efecto no es tan alto como para no poder formarse la capa pasiva.

A pesar de las variaciones que induce el aumento de la temperatura en los procesos de corrosión por picadura en el acero galvanizado, el acero es capaz de pasivarse si hay una concentración mínima de iones calcio en el medio, presentando una buena resistencia frente al ataque del ión cloruro.

#### **V. 4. Análisis comparativo de los tres tipos de acero estudiados.**

Se ha recogido en la tabla 1 los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas empleadas, indicando el nivel de corrosión de los aceros expuestos a diferentes medios contaminados con iones cloruro. Se incluye un código de colores para reflejar la agresividad:





	Corrosión
	Corrosión detectada sólo por una técnica
	No corrosión
	No ensayado por $i_{\text{corr}}$



Table 1. Result summary of corrosion test. Color: Black, corrosion found in all techniques. Grey, corrosion found only in one technique. White, no corrosion. Pointed, no tested by  $i_{corr}$ .

	Conv. Pres. St.			H. Str. Stainles St.			H. Str. Galv. St.		
Cl/M	12.5	13.2	13.5	12.5	13.2	13.5	12.5	13.2	13.5
0.01	Grey	Grey	Grey	White	White	White	White	White	Black
0.03	Black	Grey	Grey	White	White	White	White	White	Black
0.05	Black	Grey	Grey	White	White	White	White	White	Black
0.1	Black	Black	Black	White	White	White	White	White	Black
0.2	Black	Black	Black	White	White	White	White	White	Black
0.5	Black	Black	Black	White	White	White	Grey	White	Black
0.75	Black	Black	Black	White	White	White	Checkerboard	Checkerboard	Black
1.0	Black	Black	Black	White	White	White	Black	Grey	Black
1.5	Black	Black	Black	Grey	White	White	Black	Checkerboard	Black
2.5	Black	Black	Black	Grey	Grey	Grey	Black	Grey	Black

El cuadro resumen muestra como los dos aceros tomados como alternativa para la mejora de la durabilidad de las estructuras pretensadas cumplen los dos las expectativas debido a su alta resistencia al ión cloruro. Tal y como puede observarse en la tabla 1, el uso del acero galvanizado esta condicionado por el pH de exposición del medio (en relación con el contenido en  $\text{Ca}^{2+}$ ), ya que como se ha comentado durante la discusión es necesaria una cantidad mínima de iones calcio en medio para que la formación de la capa pasiva aislante tenga lugar, protegiendo al recubrimiento galvanizado de la composición al medio alcalino hasta la llegada del ión cloruro.

#### V.5. Corrosión Bajo Tensión (CBT) y de Fragilización por Hidrógeno (FH) en los aceros alternativos de alta resistencia.

Una vez comprobadas las buenas propiedades frente a la corrosión de los aceros tomados como alternativos a los aceros de pretensado convencionales, se pasa a discutir en este apartado los problemas específicos que pueden sufrir estos aceros cuando están

sometidos a cargas mecánicas externas similares a las de servicio en las estructuras pretensadas y bajo un proceso de corrosión activo.

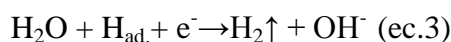
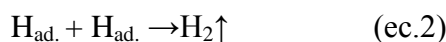
#### **V.5.1. Fragilización por hidrógeno en aceros galvanizados de alta resistencia.**

La limitación en el uso de los aceros galvanizados de alta resistencia en estructuras pretensadas en contacto directo con materiales base cemento, reside en el riesgo de sufrir fenómenos de FH debido a la evolución de hidrógeno previa a la pasivación de acero. Para delimitar las situaciones de riesgo en las que el fenómeno de fragilización puede aparecer, se han evaluado varios parámetros tales como el pH del medio y el tiempo de exposición al mismo, el espesor del recubrimiento galvanizado y el nivel de carga mecánica al que está sometido el acero. Debido a que la aparición del fenómeno de fragilización conlleva una disminución en las propiedades mecánicas del acero, la influencia de los parámetros nombrados en el riesgo de sufrir FH se ha evaluado en función de la reducción de las propiedades mecánicas del acero.

La influencia de la alcalinidad del medio y el tiempo de exposición al mismo se ha evaluado mediante medidas de  $E_{\text{corr}}/i_{\text{corr}}$  cuando el acero estuvo sometido a un nivel de carga del 80% de su carga máxima. De esa forma se ha podido cuantificar tanto el hidrógeno generado, como la pérdida del recubrimiento galvanizado durante el tiempo de exposición a los diferentes medios alcalinos. Como se ha visto en la descripción de resultados los aceros galvanizados pueden quedar expuestos a sufrir fenómenos de fragilización cuando presentan un bajo espesor de capa ( $\approx 35\mu\text{m}$ ) y están expuestos a un medio de pH 13,5 desde el inicio en el que no se forma la capa pasiva aislante comentada anteriormente, que incluso pueden llevar a reducciones en la deformación del acero de hasta el 30%.

El mayor riesgo de sufrir procesos de fragilización se ha encontrado precisamente en el medio donde el acero no es pasivable debido a la baja concentración de iones calcio en disolución. Esto se debe a que la evolución de hidrógeno en este medio es constante durante la disolución de la capa galvanizada.

El mecanismo propuesto en la literatura respecto al proceso de FH para el acero galvanizado sigue las ecuaciones 1-5 [Riecke 1979], siendo la última reacción (ec. 5) la promotora de los procesos de fragilización:



Tal y como se presenta en el mecanismo, parte del hidrógeno generado puede quedar adsorbido en la superficie del recubrimiento galvanizado y de ahí puede difundir por el recubrimiento hacia el interior, hasta llegar al acero base. Una vez que el hidrógeno ha penetrado en el interior del acero base, puede quedar atrapado en huecos de la red de hierro [Castellote M. 2007, Sánchez J. 2008]. Cuando se alcanza una concentración máxima de hidrógeno acumulado dentro de la red metálica del acero es cuando se alcanzan condiciones críticas de fragilización afectando a las propiedades mecánicas del acero.

Cuanta mayor duración presente la etapa de evolución de hidrógeno mayor será el riesgo de aparición de fenómeno de FH en el acero galvanizado, aumentando este riesgo conforme aumenta la alcalinidad del medio. Otro efecto sinérgico que induce a la aparición de FH es la pérdida de recubrimiento galvanizado, ya que el recubrimiento actúa de barrera frente a la difusión del hidrógeno hacia el acero [Yamaoka H.J. 1988].

Experimentalmente se ha encontrado que la situación crítica en un tendón galvanizado, con un espesor de capa de 35 $\mu\text{m}$  para desarrollar procesos de FH es necesaria una exposición continua a un medio alcalino de pH 13,5 con evolución de hidrógeno durante 48 horas. Estas condiciones suponen un volumen de hidrógeno generado de 1130ml/100g y una pérdida de capa galvanizada de aproximadamente 14 $\mu\text{m}$ , ambos calculados teóricamente de las medidas de  $i_{\text{corr}}$ .

Con el fin de conocer el hidrógeno acumulado dentro del tendón se recurrió a ensayos de medida de hidrógeno acumulado, los resultados muestran como se han

encontrado en el caso que sufre fragilización por hidrógeno un contenido de 32ml/100g de hidrógeno en la muestra. Aunque el método muestra resultados cualitativos, informa que menos de un 5% del hidrógeno generado entra en el acero.

El efecto del espesor del recubrimiento galvanizado se ha evaluado en un tendón con un recubrimiento galvanizado de 145 $\mu$ m. Los resultados obtenidos muestran como en ningún caso se ha detectado fenómenos de FH después de realizar la rotura.

Al haber utilizado el mismo tiempo de exposición y los mismos medios con los dos tipos de acero galvanizado, implica que las condiciones críticas determinadas para el tendón con un recubrimiento de 35 $\mu$ m no son las mismas al aumentar el espesor del recubrimiento. Los datos de volumen de hidrógeno determinados mediante volumetría muestran, en el acero de mayor recubrimiento galvanizado, un valor de 7ml/100g de muestra, es decir, casi un quinto de lo detectado en el acero de menor capa galvanizada. Aunque la pérdida de capa galvanizada es la misma en ambos aceros galvanizados, la pérdida de capa sólo supone una reducción del 9% respecto al espesor de capa total, frente al 40% que supone en el caso del acero galvanizado de menor espesor de recubrimiento. Estos resultados confirman que el recubrimiento galvanizado además de proteger frente a la corrosión, también actúa como barrera, impidiendo la difusión de hidrógeno hacia el acero, evitando el desarrollo de procesos de fragilización, como otros autores postulan [Yamaoka H.J. 1988].

Respecto a la influencia del diferente nivel de carga al que está sometido el acero en el riesgo de sufrir FH, los resultados muestran como los procesos de FH se desarrollan más fácilmente cuando el acero está expuesto al 80% de su carga máxima (zona elástica). Una vez abandonada la zona elástica del acero, el acero no muestra signos de FH. Esto podría ser debido a que en la zona elástica del acero, la deformación podría producir un aumento en el número de dislocaciones y defectos en los que puede quedar atrapado el hidrógeno en el acero en vez de quedar atrapado en la red metálica del acero.

Algunos estudios en la bibliografía sugieren que los aceros deformados plásticamente presentan menos susceptibilidad al desarrollo de FH debido a las

dislocaciones, vacantes y defectos que se producen durante el proceso [Oriani 1984, Harpens 1991].

Con los resultados obtenidos en medios alcalinos simulando los poros del hormigón se puede concluir que solamente se producen fenómenos de fragilización cuando el acero está expuesto a medios de valor de pH de 13,5, y tiempos prolongados de evolución de hidrógeno con corrosión activa del recubrimiento, siendo mayor el riesgo cuanto menor sea el espesor de la capa galvanizada.

Experiencias con el acero galvanizado con ensayos reales encontrados en la bibliografía [Raharinaivo A. 1975, Branchet 1977, Branchet 1981] han mostrado como la evolución de hidrógeno en los aceros galvanizados de pretensado en contacto con hormigón sólo se extiende durante las primeras horas (8-10 horas), además la resistividad encontrada en el hormigón reduce la intensidad de los procesos de corrosión. Esto indicaría que si el acero presenta un espesor de capa galvanizada de 145  $\mu\text{m}$  el riesgo de sufrir fenómenos de fragilización es prácticamente nulo, ya que una vez pasivado el acero, aunque se produzca un aumento en el pH la capa pasiva formada no se disuelve manteniendo aislado el recubrimiento galvanizado [Santos 1986, Macias A., Andrade 2004].

Aunque estos ensayos son preliminares y es necesario realizar ensayos reales en contacto directo con hormigón o lechadas de inyección, los aceros galvanizados no serían susceptibles de sufrir FH si poseen un espesor de recubrimiento galvanizado alto y el pH del medio de exposición en el momento de la toma de contacto no es superior a un valor de pH 13,3.

## **V.5.2. Corrosión Bajo Tensión y Fragilización por hidrógeno en aceros inoxidables de alta resistencia.**

### **V.5.2.1. Estudio del riesgo de FH en aceros inoxidables de alta resistencia.**

Los aceros convencionales de pretensados son susceptibles al desarrollo de fenómenos de fragilización por hidrógeno [Nürnberg U. 2001, Wang M. 2006, Wang M. 2007]. Esto es debido a la facilidad del hidrógeno a difundir por el acero y poder

quedar atrapado dentro de la red metálica del acero, pudiéndose detectar este hidrógeno atrapado mediante técnicas de difracción de neutrones [Castellote M. 2007].

El acero inoxidable de tipo austenítico presenta mayor resistencia a sufrir este tipo de fenómenos debido a que el hidrógeno difunde más lentamente y se disuelve dentro de la red del acero sin quedar atrapado. Sin embargo, tal y como se ha comentado a lo largo de este trabajo, los aceros inoxidables austeníticos que son deformados en frío pueden sufrir procesos de transformación martensítica. Esta transformación puede llevar asociada un incremento en la susceptibilidad de sufrir procesos de fragilización debido a la mayor facilidad por parte del hidrógeno de quedar atrapado en la red martensítica [Wang M. 2006, Wang M. 2007].

Con el fin de comprobar si la martensita encontrada en el acero estudiado 1.4436 ha sido suficiente para aumentar el riesgo de sufrir FH, se han realizado dos tipos de ensayos: 1) el método estándar FIP y 2) método de polarización catódica, en el rango de potenciales de evolución de hidrógeno ( $E < -1000\text{mv}$  vs. ECS).

En primer lugar se siguió el método FIP, el cual consiste en la exposición del acero sometido al 0% de su carga máxima a rotura en un medio de tiocianato amónico (20% en peso) a una temperatura de 50°C. La susceptibilidad a la fragilización se evalúa en base al tiempo de detección de rotura, estudios encontrados en la literatura han demostrado que los aceros convencionales de pretensado con un tiempo de rotura menor a 5 horas son susceptibles a desarrollar FH [Nürnberger U. 2001].

En el ensayo FIP realizado con el acero inoxidable de alta resistencia 1.4436 no se detectó rotura en las 500 horas que duró el ensayo, es decir supera en más de dos órdenes de magnitud el límite impuesto para la evaluación de la susceptibilidad de sufrir FH, indicando la alta resistencia a sufrir este tipo de fenómenos. Este resultado indicaría que la transformación martensítica detectada en la caracterización del material no ha sido lo suficientemente alta como para la reducción de las buenas propiedades frente a la FH de los aceros austeníticos tal y como se ha detectado en otros aceros inoxidables que han sufrido transformación martensítica [Hardie D. 1990, Wu Y. 2009, Tsay L.W. 2007, Alonso M.C. 2010].

Con el fin de conocer si el hidrógeno ha conseguido quedar atrapado en la red del acero, el mismo acero expuesto al ensayo FIP durante 500 horas se llevó a rotura dentro del medio de tiocianato mediante tracción lenta, mostrando una reducción de un 50% en la ductilidad del acero. La superficie de la fractura muestra signos de fragilización por hidrógeno, presentándose una rotura frágil y predominando un tipo de rotura transgranular.

La aparición de fenómenos de fragilización, al realizar el ensayo a rotura dentro del medio, indica que aunque la concentración de hidrógeno en el interior del acero no es la suficiente como para catalogar a este acero como susceptible a la FH, sí que ha quedado absorbido hidrógeno en el interior del material. Este hidrógeno podría tener preferencia a absorberse y quedar atrapado en las zonas martensíticas del acero, siendo estas zonas las precursoras de la rotura transgranular observada. Un posible mecanismo para explicar la absorción y posterior fragilización del acero se presenta en la figura V.13., el cual se apoya en resultados encontrados en la bibliografía con otros tipos de aceros inoxidables de alta resistencia y elevado contenido de fases martensíticas por el trefilado [Wu Y. 2009, Alonso M.C. 2010]:

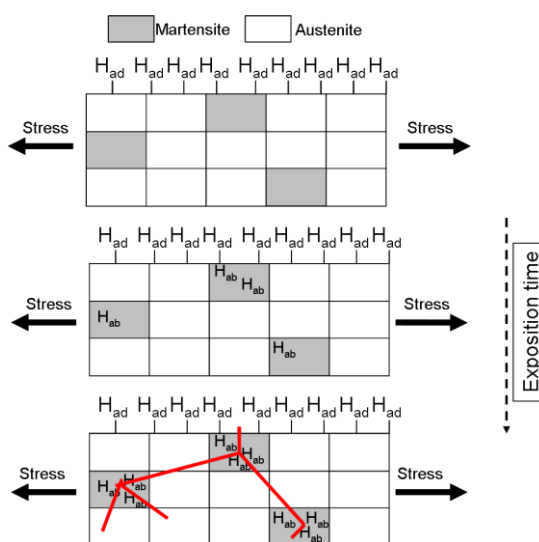


Figure V.13. Schematic model of hydrogen embrittlement in high strength stainless steel 1.4436.

Tal y como se muestra en la figura V.13., el hidrógeno adsorbido en la superficie difundirá a través del acero hasta alcanzar las regiones martensíticas del acero, ya que es

ahí donde es más fácil que quede atrapado. La propagación de la fractura, debido a la carga externa aplicada, irá conectando las zonas fragilizadas por el hidrógeno acumulado, pudiendo cruzar las zonas austeníticas, tal y como se observó en la fractura transgranular del acero.

El ensayo FIP aunque es un buen método para evaluar la susceptibilidad a la fragilización en los aceros, no representa las condiciones de servicio real de los aceros donde se desarrolla el proceso de FH. Con el fin de estudiar más fielmente el proceso de FH en el acero inoxidable 1.4436, se ha realizado un ensayo de polarización catódica al acero (E: -1050mV vs. ECS) durante un ensayo de tracción lenta, asegurando con este potencial que se está produciendo generación de hidrógeno sobre la superficie del acero. Mediante este ensayo tampoco se han encontrado signos de fragilización por hidrógeno en el acero ensayado, no mostrando reducción en sus propiedades mecánicas y apareciendo un tipo de fractura totalmente dúctil, indicando la buena resistencia de este acero a los procesos de FH.

En base los resultados obtenidos por ambos métodos, no se puede considerar al acero inoxidable 1.4436 un material especialmente sensible a sufrir procesos de FH debido a la buena resistencia que ofrece la estructura austenítica a este proceso. Sin embargo, los ensayos han mostrado como aunque supera los límites de durabilidad del ensayo FIP, en el acero podrían llegar a generarse zonas susceptibles al proceso de FH debido a la transformación martensítica sufrida por el acero inoxidable durante el proceso de deformación en frío, aumentando la susceptibilidad de sufrir procesos de fragilización cuanto mayor es el contenido de martensita en el acero.

#### **V.5.2.2. Estudio del riesgo de sufrir CBT inducida por la picadura del ión cloruro en aceros inoxidables de alta resistencia.**

La evaluación del riesgo a sufrir procesos de corrosión bajo tensión originados por la picadura del ión cloruro se ha realizado mediante un método comúnmente utilizado para estos estudios, el cual se basa en la polarización anódica del acero en un medio de pH 13,2 y con presencia de iones cloruro, durante un ensayo de tracción lenta ( $10^{-7}\text{s}^{-1}$ ). La detección del potencial crítico de polarización donde podría producirse corrosión por picadura se ha realizado mediante CV eligiéndose un valor de potencial



de +350mV vs. ECS. Este tipo de ensayo fue desarrollado por Parkins con el fin de reproducir con más realismo la situación real del proceso de CBT en las estructuras pretensadas [Parkins R.N. 1982, Caballero 1986, Alonso M.C. 1988, 1989, 1993]

Los resultados en los ensayos de CBT obtenidos muestran como el medio contaminado con una concentración de ión cloruro de 0,5M es capaz de desarrollar fenómenos de CBT. Conforme aumenta la concentración de iones cloruro en disolución aumenta la intensidad del proceso de corrosión y se acaba generando una corrosión masiva provocando un consumo rápido de la sección del acero, salvo para el caso de 0,75M en el cual no se ha detectado fragilización del acero.

Para que el proceso de CBT tenga lugar en el acero inoxidable 1.4436, el proceso de corrosión generado debe estar activo. Para ello el proceso de corrosión por picadura debe producir una intensidad mínima en el acero. Sin esta corriente mínima necesaria para desarrollar un nivel de daño suficiente en el acero, el proceso de CBT no tiene lugar a partir de las condiciones en el interior de la picadura, produciéndose el proceso de parada de fisura tal y como se ha encontrado en otros trabajos en la literatura [Acha M. 1993, Sánchez J. 2009].

La aparición de fragilización a un potencial anódico tan alto informa de la alta resistencia que posee el acero inoxidable 1.4436 a los procesos de CBT inducida por el ión cloruro. Desde el punto de vista de la durabilidad del acero frente a los procesos de CBT inducidos por el ión cloruro, este tipo de ensayos bajo polarización únicamente informa bajo que circunstancias concretas de potencial y concentración de cloruros se podría desarrollar corrosión que conduzca proceso de CBT, pero no contempla explícitamente el tiempo necesario, ni de la concentración mínima de agresivo y daño inducido que el acero inoxidable puede soportar antes de sufrir CBT.

En este trabajo se ha propuesto una nueva metodología de ensayo que se centra en analizar el daño mínimo inducido por el medio que resiste el acero capaz de producir fallo por CBT, evaluando la intensidad del proceso de corrosión por picadura mediante la determinación de la carga electroquímica.

La metodología seguida ha sido:

1. Inducir daño mediante corrosión por picadura inducida por el ión cloruro mediante CV de los aceros inoxidable sometidos a carga mecánica del 80% de su carga máxima.
2. Cuantificar el daño generado por los procesos de picadura generados mediante el cálculo de la carga electroquímica.
3. Realizar ensayos de tracción fuera del medio para conocer el nivel de daño mínimo que podría soportar el acero antes de sufrir fenómenos de fragilización, evaluando la reducción en las propiedades mecánicas del acero.

Los resultados obtenidos con el acero inoxidable de alta resistencia tipo 1.4436 muestran como es necesario un valor de carga entre 10-80 C/cm<sup>2</sup> para asegurar que el fenómeno de CBT tenga lugar, tal y como se muestra en la figura V.14 a partir de un proceso de corrosión por picadura crítico desarrollado en el acero. Las roturas de los aceros en los que se alcanzó ese rango de carga electroquímica presentaron fractura frágil con apenas reducción en el área de rotura indicando la presencia de fragilización en el acero.

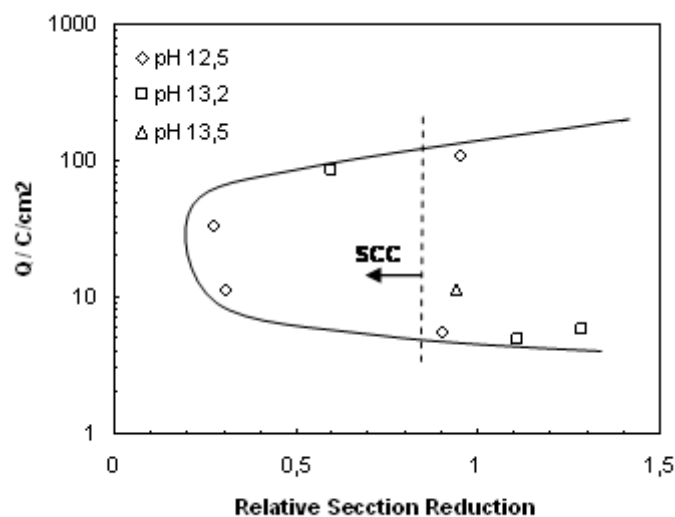


Figure V.14. Stress Corrosion Cracking Risk determined according with the electrochemical charge generated during pitting corrosion process.

Este rango de carga electroquímica informa de la intensidad que debe presentar el proceso de corrosión para que se produzca CBT independientemente de la composición del medio de exposición. Desde el punto de vista de la durabilidad este valor de carga del proceso de corrosión se alcanzará con mayor facilidad cuando descienda el pH del medio y aumente el contenido de iones cloruro, ya que la capa pasiva resiste menos al ión cloruro cuanto menor es el pH del medio, tal y como se ha comentado en el apartado de influencia del pH en la corrosión por picadura.

Este valor de carga es específico para el acero inoxidable 1.4436 y con este diámetro, si se considerara el mismo acero de un diámetro mayor, la carga necesaria sería proporcional al aumento del diámetro, ya que el daño debería ser mayor.

Debido a que la rotura de los aceros se ha realizado a una velocidad alta (5MPa/s) es difícil obtener información del mecanismo del proceso de CBT que ha sufrido el acero. Para conocer el papel que juega el hidrógeno habría que realizar los ensayos mediante tracción lenta. En base a estudios encontrados en la bibliografía [Hardy 1990 ] y la experiencia adquirida en esta tesis, se puede intuir que el hidrógeno generado durante el proceso de picadura podría difundir por el acero, pudiendo quedar atrapado en las zonas martensíticas detectadas en la microestructura del acero induciendo fenómenos de fragilización.

En base a los resultados obtenidos se puede concluir que el acero presenta alta resistencia al proceso de CBT inducida por el ión cloruro en medio alcalino, la susceptibilidad de sufrir este tipo de daño aumenta al disminuir el pH del medio de exposición y aumentar la concentración de iones cloruro. En el caso específico de un acero inoxidable 1.4436 de 3,5mm es necesario que se desarrolle un daño de aproximadamente  $10 \text{ C/cm}^2$  para que el proceso de CBT tenga lugar.

## CONCLUSIONES.

El trabajo realizado en esta tesis doctoral ha sido planteado en base al estudio de la durabilidad de dos aceros alternativos al acero convencional de pretensado. El programa experimental se ha centrado en estudiar los objetivos propuestos para el estudio de la respuesta frente a la corrosión en medios alcalinos de los aceros alternativos para su uso en construcciones pretensadas.

### Conclusiones generales.

1. Los aceros alternativos inoxidables y galvanizados han mostrado mayor resistencia al proceso de corrosión por picadura inducido por el ión cloruro, que la que mostraba el acero convencional de pretensado.
2. Los aceros inoxidables de alta resistencia han resultado ser resistentes al desarrollo de procesos de fragilización por hidrógeno y de corrosión bajo tensión.
3. Los aceros galvanizados de alta resistencia presentan suficiente resistencia a los procesos de fragilización por hidrógeno salvo en casos específicos de pH y con bajo espesor de recubrimiento galvanizado.
4. Se propone un método de evaluación del daño causado por el proceso de corrosión inducido por el ión cloruro a partir medidas de voltametría cíclica, basado en el cálculo de la carga electroquímica generada durante el proceso de picadura de forma más rigurosa y con menor incertidumbre que los métodos convencionales basados en la determinación de los potenciales críticos de picadura y repasivación.

### Conclusiones específicas.

#### *Respecto al acero convencional de pretensado.*

1. El acero convencional de pretensado presenta comportamiento de pasividad en el rango de pH estudiado. Se ha detectado un incremento en la

conductividad de la capa pasiva formada conforme aumenta el pH del medio, pudiéndose asociar a una diferente composición de ésta.

2. Respecto a su resistencia frente a la corrosión, ha resultado ser susceptible a los procesos de picadura inducidos por el ión cloruro, presentando una concentración crítica de cloruros expresada en  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$ : 0,03 si el acero no se ha pasivado previamente y de 0,15 si se ha prepasivado.

*Respecto al acero Inoxidable de alta resistencia.*

1. El acero inoxidable presenta también comportamiento de pasividad en los medios alcalinos ensayados. También se ha detectado un incremento en la conductividad conforme aumenta el pH, asociada a la distinta composición de la capa pasiva formada en función del pH.
2. El incremento de temperatura del medio provoca un aumento en las densidades de corriente del acero en estado estacionario, indicando la influencia de la temperatura en la pasivación del acero inoxidable.
3. La aplicación de una carga externa del 80% de su carga máxima no influye sustancialmente en el proceso de pasivación del acero inoxidable.
4. El acero inoxidable ha presentado una alta resistencia al ataque del ión cloruro, encontrándose un valor crítico de  $\text{Cl}^-/\text{OH}^- > 15$ . Se ha detectado un aumento a la susceptibilidad a la corrosión conforme disminuye el pH del medio. Siendo las capas pasivas más conductoras las que más resisten el ataque del ión cloruro.
5. El incremento de la temperatura produce un aumento en la susceptibilidad a sufrir procesos de corrosión. Este aumento en la susceptibilidad aumenta al disminuir la alcalinidad del medio.
6. La aplicación de una carga externa equivalente al 80% de la carga máxima del acero produce también un aumento en la susceptibilidad del proceso de picadura, que es más significativo conforme disminuye la alcalinidad del medio.
7. El acero inoxidable de alta resistencia estudiado ha mostrado ser muy resistente a los procesos de FH. La presencia de zonas martensíticas en su microestructura debido al proceso de trefilado no parece ser suficiente como

para aumentar de forma significativa el riesgo de este acero a la fragilización por hidrógeno.

8. A partir de ensayos potencioestáticos en presencia de iones cloruro se ha conseguido inducir procesos de corrosión bajo tensión a un potencial de +350mV vs. ECS. Aunque la dispersión de los resultados de este tipo de ensayos alta.
9. Mediante el método desarrollado en esta tesis basado en la generación controlada del daño a partir de la evaluación de la carga electroquímica desarrollada en el proceso de picadura, se ha determinado para este acero que es necesario un valor de carga entre 10 a 80 C/cm<sup>2</sup> de daño local inducido para que el proceso de CBT tenga lugar. Este daño se alcanza más fácilmente a menores pH y aumento de concentración de agresivo en el medio

*Respecto al acero Galvanizado de alta resistencia.*

1. Se ha corroborado la necesidad de un valor crítico de ión calcio en el medio para que se produzca la pasivación del acero galvanizado de alta resistencia y el fin de la etapa de evolución de hidrógeno previa a la pasivación.
2. El estudio de la respuesta de la capa pasiva formada a pH 12,5 y 13,2 ha mostrado que el tipo de capa pasiva que se forma tiene propiedades aislantes que protegen al recubrimiento galvanizado del medio alcalino.
3. La variación de la temperatura influye en la formación de la capa pasiva en la medida de su influencia en la composición del medio. Si el incremento de temperatura no reduce la concentración mínima de iones calcio en disolución, el acero alcanzará la pasivación.
4. La aplicación de una carga externa aumenta ligeramente el proceso de pasivación, asociado a la formación de microgrietas en la capa galvanizada causadas por la tensión.
5. Se ha encontrado que las picaduras en el acero galvanizado expuesto a medios alcalinos con cloruros pueden llegar a repasivarse. Por otro lado se ha visto que aumenta la resistencia a la corrosión por picadura al aumentar el pH del medio presentando unos valores concentración crítica de cloruros en el rango de pH 12,5-13,2, expresado en  $Cl^-/OH^- \approx 10$ .

6. Se ha detectado un aumento en la actividad de los procesos de picadura en el acero galvanizado al aumentar la temperatura del medio.
7. Se ha detectado que el hidrógeno generado en la superficie del acero, bajo determinadas circunstancias, puede llegar a atravesar la capa de galvanizado y contribuir al riesgo de fragilización del acero base.
8. El espesor del recubrimiento de galvanizado del alambre es crítico para prevenir frente al riesgo de fragilización por hidrógeno, ya que actúa como barrera impidiendo la llegada al acero.
9. Se ha detectado una mayor susceptibilidad a sufrir FH por hidrógeno en el acero galvanizado cuando el acero está sometido a una carga externa en su zona elástica que en la zona plástica, que se ha asociado a la formación de dislocaciones y defectos en la zona plástica donde el hidrógeno podría quedar atrapado sin fragilizar al acero.

## VII. BIBLIOGRAFÍA.

**Abbott C.J. (1997)** “Corrosion-free concrete structures with stainless steel.” Concrete May, 28-32

**Abb El Aal E.E., S. Abd El Wanees, S.M. Abd El Haleem. (2009)** “Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcement steel. Corrosion Science 51, 2009.

**Abreu C.M., M.J. Cristobal, X.R. Novoa, G. Pena, M.C. Perez, (2003)** “Electrochemical Methods in Corrosion Research”, Electrochim.Acta, EMCR.

**Abreu C.M., M.J. Cristobal, R. Losada, X.R. Novoa, G. Pena, M.C. Perez. (2004)** “High frequency impedance spectroscopy study of passive films formed on AISI 316 stainless steel in alkaline medium”. Journal of Electroanalytical chemistry. 572.

**Abreu C.M., M.J. Cristobal, R. Losada, X.R. Novoa, G. Pena, M.C. Perez. (2006).** “Long term behaviour of AISI 304L passive layer in chloride containing medium.” Electrochimica Acta 51.

**Addari D, Elsener B., Rossi A. (2008).** “Electrochemistry and surface chemistry of stainless steel in alkaline media simulating concrete pore solutions.” Electrochimica Acta, 53. 8078-8086.

**Albani O. A., Zerbino J. O., Vilche J. R., Arvia A. J. (1987),** *Electrochimica Acta* 32 1743.

**Alvarez M.G. Galvele J.R. (1984)** “Mechanism of pitting of high purity iron in NaCl Solutions” Corrosion Science 24 (1).27-48

**Alvarez M.G. Manfredi C. Giordano M., Galvele J.R. (1984).** “Anodic rate-controlling steps in transgranular stress corrosion cracking of  $\alpha$ -brass in NaNO<sub>2</sub> solution”. Corrosion Science 24. 769-780

**Alonso C., Andrade C., Castellote M., Castro P. (2000).** *Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar.* Cement and Concrete Research. 30.pp. 1047-1055.

**Alonso. C., Sánchez M., Recio F.J. (2008).** Anales de mecánica de fractura, 25.

**Alonso M.C., Andrade M.C. (1989).** “The electrochemical behaviour of steel reinforcement in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and NaHCO<sub>3</sub> solutions in relation to SCC.” Corrosion Science 29. pp 1129-1139.



**Alonso M.C.** Procter R.P.M.; Andrade C. Saéz de Santamaría M. (1993). "Susceptibility to SCC of a prestressing steel in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solutions. Corrosion science 34. pp 961-973

**Alonso C.**, C. Andrade, M. Castellote, P. Castro. "Chloride threshold values to despassivate reinforcing bars embedded in a standardized OCP mortar." Cement and Concrete Research, 30 2000.

**Alonso C.**, M. Castellote, C. Andrade. (2002) "Chloride threshold dependence of pitting potential of reinforcements". Electrochimica Acta. 47.

**American Society for Metals 1987.** Handbook, volume 13: corrosion. ASM International, Materials Park, OH, USA, pp.432-445.

**Andrade C.** and J.A. González, (1978) "Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements", Werkst. Korros. 29

**Andrade C.**, Molina A., Huete F., Gonzalez J.A. (1983). "Relation between the alkali content of cement and the corrosion rates of galvanized reinforcements" Corrosion of reinforcements in concrete construction. The Chemical Society (London), 343.

**Andrade C.**, Page C.L., (1986). "*Pore solution chemistry and corrosion in hydrated cement systems containing chloride salts. A study of cation specific effects.*" Cement and Concrete Research. 21. pp. 49-53

**Andrade C.**, Castelo V., C. Alonso M.C., Gonzalez J.A., (1986). "*The determination of the corrosion rate of steel embedded in concrete by the polarization resistance and AC impedance methods*", in: V. Chacker (Ed.) Corrosion effect of stray currents and techniques for evaluating corrosion of rebars in concrete. ASTM Spec. Tech. Pub. 906. 43-63.

**Annergren I.**, Keddah M., Takenouti H., Thierry D. (1997), *Electrochimica Acta* 42 1595.

**Arenas M.A.**, Casado C., Nobel-Pujol V., Damborenea J.(2006). Influence of the conversion coating on the corrosion of galvanized steel". Cement and Concrete Composites 28. 267-275.

**Arlt N.**, Gillensen C. Ladwein T., Michel E. (1991). "Performance of Ni alloy weldments in a high nitrogen superaustenitic stainless steel in oxidising chloride environments" Corrosion. paper n° 198. NACE, Houston.

**Arlt N**, Gillensen C. Ladwein T., Michel E. (1993). "Corrosion of high alloy stainless steel and non-ferrous alloys in bleaching stage conditions." Corrosion. paper n° 434. NACE, Houston.

**ASTM G 48-97**, Estandar Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistace of Stainless Steels and Related Alloyds by Use of Ferric Chloride Slutions

**ASTM C876-91**. Standar Test Methods for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete 1991.

**Bauer A. E.**, Cochrane D.J. (1999). "The practical application of stainless steel reinforcement in concrete structures." Euro Inox.

**Belleze T.**, Malavolta M. Quaranta A. Ruffini N. (2006). "Corrosion behaviour in concrete of three differently galvanized steel bars". Cement and Concrete Composites, 28. 246.

**Berthier P.** (1821). Annales de chimie et de physique, 17, 55; Anaales del mines, 6, 1821, 573.

**Bertolini L.**, Bolzoni F., Pastore T., Pedefferri P. (1993). "Comportamento di acciai inossidabili in calcestruzzo in presenza die cloruri." L'industria italiana del cemento, 651 – 656.

**Bertolini L.**, Bolzoni F., Pastore T., Pedefferri P. (1996). "Stainless steel behaviour in simulated concrete pore solution". Brit. Corros. J. 31, 218-222.

**Bertolini L.**, Gastaldi M., Pastore, T. Pedefferri. M. P. (1999). "Effect of chemical composition on corrosion behaviour of stainless steel in chloride contaminated and carbonated concrete." 3<sup>rd</sup> European Congress Stainless Steel 99, Chia Laguna, AIM, 6-9.

**Betova I.**, Bojinov M., Kinnunen P., Pohjanne P., Saario T. (2002), *Electrochimica Acta* 47, 3335.

**Bird C.E.** 1964, Corrosion Prevention and control. II pp17

**Bird C.E., J.F. Strauss.** 1964. Materials protection. 6, pp 48.

**Bird C.E.**, B.D. Callaghan. 1977. Concrete in aggressive environment. In: Proc. Corrosion in aggressive environment. South Africa Corrosion Institute.

**Blanco M.T.**, Andrade C., Macias A.. (1984). "SEM study of the corrosion products of galvanized reinforcements immersed in solutions on the pH range 12.6-13.6." Br. Corrosion Journal. 19, 1, pp 41-48.

**Branchet M. A.** Raharinaivo (1975). "Des aciers a haute resistance, galvanises, utilisables comme armatures de beton precontraint." Materiaux et Constructions. 8, 46.

**Branchet M. (1977).** “Des moyens de protection contre les ruptures par corrosion des armatures de precontrainte.” Beton 164.

**Boyd W.K., A.Tipler. (1968).** “Corrosion of reinforcement bars in concrete.” Materials protection. NACE. pp40-47

**Callaghan B. G., Hearn I. R. (1989).** “The Use of 3Cr12 as Reinforcing in Concrete,” Paper presented to the South African Corrosion Institute.

**Carpio J., Casado J., Álvarez J., Méndez D., Gutierrez –Solana F. (2009).** “Stress corrosion cracking of structural steels immersed in hot-dip galvanized baths.” Engineering Failure Analysis. doi:10.1016/j.jngfailanal.2008.11.005.

**Černý J., K. Micka, J. Power Sources 25 (1989) 111 – 122.**

**Chao C., Lin L., Macdonald D. D. (1982), J. Electrochemical Society 129 1874.**

**Compson H. R. 1959.** “Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture; Interscience”; N. Y.; p. 247.

**Cornet I., Bresler B.. 1966.** Materials Protection. **1966**, 5, 69

**Cornet I., Ishikawa T., Bresler B. (1968).** Materials protection, 7, 44.

**Cornet I., Bresler B. (1980).** “Corrosion of reinforcement steel in concrete.” ASTM-STP, 713, pp160.

**Coubrough G.J., Matlock D.K., Van Tyne C.J., (1993) SAE Tech. Pap. 930814 279-289**

**Das A., Sivaprasad S., Ghosh M., Chakraborti P.C., Tarafder S. (2008).** Materials Science & Engineering A, 486 283-286

**DIBt. Bestimmungen für die Durchführung von Spannungsrißkorrosionsversuchen. Berlin 1992.**

**Durand-Charre M. (1972)** “Microstructure of steels and cast irons” ed. Shirpe 1993. ISBN 3-540-20963-8 Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, H.W. Paxton and J.B. Metall. Trans. 3 1035-1042

**Duval R., Arliguie G. 1974.** Mem. Sc. Rev. Met. 71. pp719.

**Durand-Charre M. (1993)** *Microstructure of steels and cast irons*” ed. Shirpe. ISBN 3-540-20963-8 Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, H.W. Paxton and J.B. Metall. Trans. 3 (1972) 1035-1042

**Elices M.** “Aceros para armar y pretensar.” CEMCO 1976. IETcc

**Euroinox,** Stainless steel: Tables of Technical Properties, 2<sup>nd</sup> ed. 2007. ISBN 978-2-87997-242-8.

**Everett L.H., Treadway T.W.J.. (1970).** The use of galvanized steel reinforcement buildings. Building research station current. CP3/70.

**Feliú S. Andrade C. (1989).** “Manual de inspección de obras dañadas por corrosión de armaduras.” IETcc (CSIC). Madrid.

**Fib Bulletin 15,** Durability of post-tensioning tendons, Federation de la Precontrainte, Laussane, 2001.

**Flint G. N., Cox R. N.. (1998).** ”The resistance of stainless steel partly embedded in concrete to corrosion by seawater”. Magazine of Concrete Research 40. 13-27.

**Frankel G.S. (1998).** Review, Pitting corrosion of metals. J. Electrochemical Society, 145.

**Gaillet L. Blondelle O. 2005.** “*Rapport d’étude nouveaux alliages de galvanisation.*” LCPC. Internal Reference, GR000015363.

**Galvele J.R. (1987)** “*A stress corrosion cracking mechanism based on surface mobility.*” Corrosion Science, 33.

**Galvele J.R. (1995)** “*Electrochemical aspects of stress corrosion cracking.*” Modern aspects of electrochemistry (J.M. Brockis) 27, Plenum Press, New York.

**Galvele J.R. (1999)** *Present past and future of Stress Corrosion Cracking.* Corrosion. 55.

**Galvele J.R. (2000)** *Recent developments in the surface mobility stress corrosion cracking mobility.* Electrochim. Acta. 45, 2000.

**Galvele J.R. (2000).** “*Localised corrosion- A personal account.*” Corrosion magnement. A journal of the institute of corrosion March/April.

**Geronov Y., Tomov T., Georgiev S. (1975),** *J. Applied Electrochemistry* 5 351

**Gerretsen J. H., de Wit J. H. W. (1990),** *Corrosion Science* 30 1075 – 1084.

**Gouda V.K. Halaka W.Y. (1970).** “*Corrosion and inhibition of reinforcement steel.*” Br. Corrosion Journal. 5, pp 198-203.

**Goñi S., Andrade C. (1990).** “*Synthetic pore solution chemistry and rebar corrosion rate in presence of chlorides.*” Cem. Concrete research. 20. pp 525-539.

**González J.A., Vargas R., Andrade C.. 1977.** Revision sobre el comportamiento de las armaduras galvanizadas en hormigón. Homigón y Acero. 124. pp. 113-132.

**González J.A., S. Algaba, C. Andrade,** Corrosion of reinforcement bars in carbonated concrete, Br. Corrosion J, 15 (3) (1980) 306-314.

**González J.A.**, C. Andrade, C. Alonso, S. Feliu, comparison of rates of general corrosion and maximum pitting penetration in concrete embedded steel reinforcement, Cem. Con. Res, 25 (2) (1995) 257-264;

**Grabrielli C.**, Keddah M., Takenouti H. (1990). Corrosion Science 31. 129-137

**Grauer R.**, H. Kaesche. (1972). Elektronenmikroskopische und elektrochemische Untersuchungen über die Passivierung von Zink in 0.1 Natriumcyanid-Lösung. Corrosion Science, 12. pp 617-624.

**Griffin D.F.** (1969). "The effectiveness of Zn coating on Reinforcement Steels in concrete exposed at marine environment." US Naval Engineering Lab.

**Grimme D.**, Isecke B., Nürnberger U., Riecke E M, Uhlig G, (1983). "Spannungsrißkorrosion in Spannbetonbauwerken." Düsseldorf, Verlag Stahleisen mbH.

**Gümpel P.**, Helmut F. Strom. (1988). Über die Eigenschaften von kaltverformten Drähten aus stickstoffhaltigen nichtrostenden Stählen für die Seilherstellung. Thyssen Edelst. Techn. Ber. 14. Band.

**Guo R.**, F. Weinberg, D. Tromans. 1995. Pitting corrosion of passivated zinc monocrystals. Corrosion Science, 356-366.

**Hardie D.** Liu S.E. (1996), "Effect of stress concentration on hydrogen embrittlement of a low alloy steel" Corrosion Science 38. 721

**Haruyama S.** (1990) Corrosion Science 31. 29-38.

**Hampejs G.**, Jungwirth D., Morf U., Timet P. (1991). "Prestressing materials and systems: Galvanization of prestressing steels." Commission reports. FIP. 4.

**Hausman D.A.** (1967). "Steel corrosion in concrete. How does it occur?." J. Materials Protection. pp 19-27.

**Hewitt J.**, Tullmin M. (1994). Corrosion and stress corrosion cracking performance of stainless steel and other reinforcing bar materials in concrete. In: R. N. Swamy: Corrosion and corrosion protection of steel in concrete, Sheffield Academic Press. pp527-539.

**Hope B.B.**, AKC. Ip. 1987. Chloride corrosion threshold in concrete. ACI materials journal. pp 306-314.

**Hugot-Le Goff A.**, J. Flis, N. Boucherit, S. Joiret, J. Wilinski, (1990) J. electrochemical Society 137. 2684 – 2690

**Hunkeler F. (2000).** “Einsatz von nichtrostenden Bewehrungsstählen im Betonbau.“ Eidgenössisches Department für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation. Bundesamt für Strassen. Wildeg (Schweiz).

**ISO 7539: Corrosion of metals and alloys-Stress Corrosion testing.** 2009].

**ISO/DIS 156030: Steel for reinforcement and prestressing of concrete- Test methods- Part 3: Prestressing Steel.**

**ILZRO 1981.** Galvanized reinforcement for concrete- International Lead Zinc Research organization. NC. USA.

**Ishikawa T., Cornet I., Bresler. B. (1969).** Materials protection. pp556-559.

**Juanto S., Schrebler R. S., Zerbino J. O., Vilche J. R., Arvia A. J. (1991).** *Electrochimica Acta* 36 1143 – 1150.

**Kalaighan G. P., Muralidharan V. S., Vasu K. I. (1987).** *J. Applied Electrochemistry* 17. 1083 – 1092.

**Knudsen A., Klinghoffer O., Skovsgaard T. (1999)** “Pier in Progreso, Mexico.“ Inspection report, Arminox Denmark, 1999, pp.40.

**Lambret P., C.L. Page, P.R.W Vassie. (1991).** *Investigation of reinforcement corrosion. Electrochemical monitoring of steel in chloride contaminated concrete.* Materials Struc. 24. pp. 351-358.

**Langill T. J., Dugan. B. (2004).** “Zinc materials for use in concrete.” In: Galvanized steel reinforcement in concrete. Ed. S.R. Yeomans. Elsevier.

**Laycock N.J. Newman R.C., Stewart J. (1995).** “The transpassive corrosion of stainless steel in stabilized alkaline peroxide solution”. (Short communication). Corrosion Science, 10. 1637-1642.

**Leonhardt F.** *Spannbeton für die Praxis*, Verlag von Wilhelm Ernst & Sohn, Berlin, München, Düsseldorf, 1973

**Liebau F., Amel-Zadhe A. (1972).** “The crystal structure of  $\text{Ca}(\text{Zn}(\text{OH})_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , a retarder in the setting of Portland cement.) *Kristall und Technik* 7, 1-3, 221-227.

**Lieber W., Gebauer J. (1969).** Einbau von zink in calcium silicathydrate. Zement-kalk-Gips. 4. pp 161.164.

**MacDonald D.D., Roberts B.** *Electrochimica Acta* 23. 781-786.

**MacDonald D.D., M. R. Shermann, D. W. Pfeifer, Y. P. Virmany. (1995).** Stainless steel reinforcing as corrosion protection. *Concrete Intern.* 65-70.

**MacDonald D.D. (1999).** *Pure applied electrochemistry.* 71. 951-978

**Macias A., Andrade C. (1986).** “Stability of the calcium hydroxizincate protective layer developed on galvanized reinforcements after a further increase in the pH value.” *Materials and Construction*. 36, 204, pp19-27.

**Macias A., Andrade C. (1987).** “Corrosion of galvanized steel reinforcement in alkaline solutions. Part 1. Electrochemical results.” *Br. Corrosion Journal*. 22. pp 113-118.

**Magnin T.** Chieragatti R, Oltra R. *Mechanism of brittle fracture in a ductile 316 alloy during stress corrosion cracking*. *Act. Metall. Mater.* 38, 1990.

**Magnin T.** *Corrosion-deformation interactions* CDI 92, ed. T. Magnin and J. Gras, Les editions de Physique, Les Ulis, France, 27-41, 1993.

**Magnin T.** *Advances in Corrosion-deformation interactions*. trans. Tech. 1996.

**Mietz J., Nürnberger U., Beul W,** *Untersuchungen an Verkehrsbauten aus Spannbeton zur Abschätzung des Gefährdungspotentials infolge Spannungsrißkorrosion der Spannstähle*, Berlin-Stuttgart, BAM FMFA 1994.

**Mizadeh H., A. Najafizadeh, (2008).** “Correlation between processing parameters and strain induced martensitic deformation in cold worked AISI 301 stainless steel”. *Materials Characterization*. 59.

**Moragues A. Macias A., Andrade C.** “Equilibria of the chemical composition of the concrete pore solution. Part I. Comparative study of synthetic and extracted solutions.” *Cement and Concrete Research*. 17. pp 179-187

**Nóvoa X.R. , M. C. Pérez,** *Corrosion Reviews* 23 (2005) 195 – 215.

**Nürnberger U,** “Analyse und Auswertung von Schadensfällen bei Spannstählen.” *Forschung, Straßenbau und Straßenverkehrstechnik*, 308, 1980.

**Nürnberger U, Wüme D, Beul W. (1990)** “Korrosionsverhalten von Litzen aus hochfesten austenitischen Stählen”. *Bauingenieur* 65:171-181.

**Nürnberger U,** “*Korrosion und Korrosionsschutz im Bauwesen*“ Wiesbaden, Bauverlag, 1995.

**Nürnberger U., Beul W., Onuseit G. (1993).** Korrosionsverhalten geschweißter nichtrostender Bewehrungsstähle in Beton. *Bauingenieur* 70(1995), 73-81 und *Otto Graf-Journal*, FMFA BW Stuttgart, 4 225-259 (engl.).

**Nürnberger U, Breul W (1996)** *Entwicklung einfacher und reproduzierbarer Prüfverfahren für die Empfindlichkeit von Spannstählen gegenüber Spannungsrißkorrosion*, Abschlußbericht DafStb.

**Nürnberg U, (1997)** *Einflüsse von Werkstoff und Verarbeitung auf die Spannungsrißkorrosion von Spannstählen*, Werkstoffe und Korrosion, 48.

**Nürnberg U., Agouridou S. (2001).** “Nichtrostende Betonstähle in der Bautechnik.“ Beton- und Stahlbetonbau 96 561-570 und 603-613

**Nürnberg U., Beul W. (2002).** Corrosion of stainless steel in cracked concrete. European Commission, COST action 521 workshop, Luxembourg, 18-19.

**Nürnberg U. (2006),** “Corrosion of metals in contact with mineral building materials” In “Corrosion of reinforcement in concrete, Mechanism, monitoring, inhibitors and rehabilitation techniques”. Ed. Raupach M. Elsener B., Polder R., Mietz J. European Federation of Corrosion Publications. 38.

**Olson G.B., M. Cohen, (1972)** J. Less-Common Met. 28 107

**O'M Bockris J. (1990).** Corrosion Science 31. 29-38.

**Parkins R.N., Metal Environmental Reactions**, vol. 1, Newness Butterworths, 1976.

**Pastore T, Pedferri P. (1991).** Corrosion behaviour of duplex stainless steel in chloride contaminated concrete, 351. In: Proceedings of the international conference of stainless steel, Vol.1 ISIJ, Chiba,

**Pastore T., Pedferri P., Bertolini L., Bolzoni F., Cigada A. (1991).** “Electrochemical study on the use of duplex stainless steel in concrete”, 905-913. In: Duplex-stainless steels 91, Vol. 2, Proceedings, Conference 28-30 Oct. Beaune Borgogne, France.

**Peguet L., Malki B., Baroux B. (2007).** “Influence of cold-working on the pitting corrosion resistance of stainless steel. Corrosion Science. 49. 1933-1948.

**Perry R.H., Green D.W., (1990)** “Perry's Chemical engineers' Handbook” Mc. Graw Hill companies,

**Petterson K. (1994).** *Chloride threshold value and the corrosion rate in reinforcement concrete*. Proceedings of the international conference on corrosion protection of steel in concrete. Swamy Ed. Sheffield.

**Porter F. 1991,** “Zinc handbook: properties, processing and design.” Marcel Dekker, New York.

**Quintana M.A. (1984).** “A critical evaluation of glycerine test.” Supplement to the welding journal. 63. pp 141-149.

**Rasheeduzzafar, F. H. Dakhil, M. A. Bader, M. M. Khan. (1992).** Performance of resisting steels in chloride-bearing concrete. ACI Materials Journal. 439-448



**Riecke. E. 1979.** Investigations of the influence of Zinc on the corrosion behaviour of high strength steels. *Werkstoffe und Korrosion* 30. pp619-631.

**Rotheli B.E., Cox G.L., Lireal W.B.. (1932).** “Effect of pH on the corrosion products and corrosion rate of zinc in oxygenated aqueous solutions.” *Metals and alloys*, 3. pp 73-76.

**Sandelin 1941.** Galvanized characteristics of different types of a steel. *Wire and wire products*. 16. 28-35.

**Schrebler Guzmán R. , J. R. Vilche, A. J. Arvía, (1979)** *Electrochimica Acta* 24. 395 – 403.

**Schrebler Guzmán R. , J. R. Vilche, A. J. Arvía, (1981)** *Journal applied electrochemistry*. 17. 551-562.

**Schiessl P., Breit W. (1996).** “*Local repair measures at concrete structures damaged by reinforcement corrosion*”. Proceedings of the four International symposium on corrosion of Reinforcement concrete construction. SCI, Cambridge. pp 525-534.

**Shoesmith D., Taylor P., Bailey M. G., Ikeda B., (1978).** *Electrochimica Acta* 23 903 – 916.

**Szklarska-Smialowska Z, (1986)** Pitting Corrosion of metals, NACE, Houston, TX.

**Sánchez J., Fullea J, Andrade C, Alonso C. 2007.** “SCC mechanism of prestressing steels in bicarbonated solutions”. *Corrosion science*. 49 pp4069-4080.

**Sánchez J. Andrade C, Fullea J. 2009.** Reason for crack arrest in SCC tests- Crack propagation rate in high strength steels”. *Corrosion Nace June*.

**Sánchez-Amaya J.M., Cottis R.A., Botana F.J.** “*Shot Noise and stadistical parameters for estimation of corrosion mechanism*”. *Corrosion Science*, 47 (2007)

**Seo M., Sato M., Lumsden J. B., Staehle R. W. (1977),** *Corrosion Science* 17 209.

**Siederazki K. and Newman R.,** *Brittle behaviour of ductile materials during stress corrosion cracking*. *Phil. Mag.* 51. 1985.

**Siederazki K. and Newman R.,** Stress Corrosion Cracking, *Journal of Phys. and Chem. of solids*. 11, 1987.

**Siederazki K.,** *Atomistic and micromechanical modelling aspects of environment induced cracking of metals*. NACE 1990.

**Smith F. N., Tulimin M. (1999).**”Using stainless steels as long-lasting rebar material.” *Materials Performance* May, 72-76.

**Song I., Gervasio D., Paye J. H. (1996),** *J. Applied Electrochemistry* 26 1045.

**Sørensen P. B.**, Jensen P. B., Maahn E. (1990). "The corrosion properties of stainless steel reinforcement." In: C. L. Page, K. W. J. Treadaway, P. B. Bamforth: Corrosion of reinforcement in concrete, Elsevier Applied Science, pp 601-610

**Stodart J.**, Faraday M. (1820). Quarterly Journal of Science, Literature and Arts, 9, 319; Philosophical trans. Royal Soc., 112,1822,253.

**Stern M.**, AL. Geary. (1957) *Electrochemical polarization- A Theoretical analysis of the shape of polarization curves*. J. electrochem. Soc. 104(1): 56-63.

**Summers G. R.**, Olsen N. H.. (1996). New concepts in the durability and repair of reinforced concrete, 81-107. In: Deterioration of reinforced concrete in the Gulf and methods of repair, Proceedings of Conference, 15-17 Muscat, Oman.

**Swamy R.N.** 1990. In-situ behaviour of galvanized reinforcement. In: J.M. Baker, et al (Eds), Durability of building materials and components. Proceedings of fifth International Conference, Brighton, UK. Chapman&Hall, London. pp299-312.

**Tan Z.Q.**, Hansson C.M. (2008). Effect of surface condition on the initial corrosion of galvanized reinforcing steel embedded in concrete". Corrosion Science, 50. 2512.

**Tavares S.S.M.**, J.M. Neto, M.R. da Silva, I.F. Vasconcelos, H.F.G. de Abreu. (2008) "Magnetic properties and  $\alpha'$  martensite quantification in an AISI 301LN stainless steel deformed by cold rolling" Materials Characterization 59.

**Tavares S.S.M.**, J.M. Pardal, M.J. Gomes da Silva, H.F.G. de Abreu, M.R. da Silva. (2009) "Deformation induced martensitic transformation in a 201 modified austenitic stainless steel." Materials Characterization 60.

**Thomas M.D.A.**, Matthews J.D., Haynes C.A.. (1990). "Chloride diffusion and reinforcement corrosion in marine exposed concretes containing PFA." Corrosion of reinforcement in concrete. Elsevier. UK. pp198-212.

**The Concrete Society** (1998). "Guidance of the use of stainless steel reinforcement." Concrete Society Technical Report No. 51, Slough, UK.

**The Highway Agency** (2002). "Use of stainless steel reinforcement in highway structures. Design manual for roads and bridges." BA 84/02. UK.

**Tittarelli F.**, Belleze T. (2010). "Investigation of the major reduction reaction occurring during the passivation of galvanized steel rebars". Corrosion Science, 52. 978-983.

**Tuuti K** (1982), Corrosion of steel in concrete, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm.

**Treadaway K. W. J. (1978).** "Corrosion of steel in concrete construction." Materials Preservation Group, Symposium Soc. Chem. Ind., London.

**Treadaway T.W.J., Brown B.L., Cox. R.N. (1980).** Durability of galvanized steel in concrete. ASTM. Washington. pp 102-131.

**Treadaway K. W. J., Cox R. N., Brown B. L. (1989).** "Durability of Corrosion Resisting Steels in Concrete." Proc. Instn. Civ. Engrs., Part 1, 86, 305-331

**Uling H. H.,** "Passivity of Metals", (1978) ed. R. P. Frankenthal and J. Kruger, The Electrochemical Society, Inc. Princeton, NJ.

**UNE-En ISO 15630-3 2003,** "*Acero para el armado y pretensado del hormigón. Métodos de ensayo. Parte 3: Acero para pretensado*". 2003.

**Unz. M. 1978.** ACI Journal. 91

**Videm K. (2006)** "Corrosion and electrochemistry of zinc in alkaline solutions and in cement mortar". In "Corrosion of reinforcement in concrete, Mechanism, monitoring, inhibitors and rehabilitation techniques". Ed. Raupach M. Elsener B., Polder R., Mietz J. European Federation of Corroion Publications. 38.

**Wang M, Akiyama E., Tsuzaki K (2006).** "Determination of the critical hydrogen concentration for delayed fracture of high strength by constant load test and numerical calculation". Corrosion Science, 48. 2189-2202.

**Wang M, Akiyama E., Tsuzaki K (2007).** "Effect of hydrogen on the fracture behaviour of high strength steel Turing slow strain rate test". Corrosion Science 49. 4081-4097.

**Wieckowski A., Ghali E. (1985),** *Electrochimica Acta* 30 1423 – 1431.

**Wu Y., U. Nürnberguer. (2009)** "Corrosion-technical properties of high strength stainless steels for the application in prestressed structures." Materials and Corrosion, 60.

**Yamaoka Y., H. Tsubono, M. Kurauchi. 1988.** Effect of galvanized on hydrogen embrittlement o prestressing wires. PCI Journal

**Yeomans S.R. 2001.** Applications of galvanized rebar in refoircement concrete structures. NACE Corrosion. Paper 01638.

**Yeomans S.R. 2004.** Galvanized Steel in concrete: an overview. In: Gavanized steel reinforcement in concrete. Ed. S.R. Yeomans. Elsevier.

**Zoob A. B., Le Claire P. J., Pfeifer D. W. (1985).** Corrosion protection tests on reinforced concrete with solid stainless steel reinforcing bars for Joslyn stainless steels. Wiss. Janney, Elstner Associates, Inc. Report.

## **APÉNDICE A. Determinación de la constante B en el acero inoxidable de alta resistencia.**

Como se ha comentado en la parte experimental, la densidad de corriente en los aceros expuestos a los diferentes medios alcalinos se calcula relacionando los valores obtenidos de Resistencia a la polarización ( $R_p$ ) con una constante B. Esta constante B es característica de cada material y su valor es función de varios parámetros tales como la temperatura, el pH y composición del medio, el estado de actividad o pasividad en el que se encuentre el acero, etc. Con el fin de poder calcular con precisión los valores de densidad de corriente en el acero inoxidable, se ha realizado un estudio sobre el valor de la constante B que presenta el acero inoxidable de alta resistencia cuando se encuentra expuesto a los diferentes medios alcalinos.

El estudio se ha realizado mediante polarizaciones anódicas y catódicas con el fin de poder calcular las pendientes de Tafel del acero inoxidable en cada uno de los medios de ensayo. La determinación de las pendientes de Tafel se ha realizado utilizando la aproximación a campo alto de la ecuación de Butler-Volmer.

En la figura A.1 se muestran las curvas de las polarizaciones anódicas y catódicas realizadas en los tres medios de exposición. Puede observarse en la figura como el acero inoxidable presenta un valor de potencial de corrosión muy próximo en los tres medios estudiados, sin embargo, se aprecia como la pendiente de las ramas anódicas decrecen desplazándose hacia valores de densidad de corriente superiores conforme aumenta el pH del medio. Los valores de las pendientes catódicas no difieren demasiado, aunque si se detecta un desplazamiento a valores superiores de densidad de corriente conforme aumenta el pH del medio.

En la tabla 1 están recogidos los valores de las pendientes de Tafel anódicas y catódicas, la constante B y la densidad de corrosión para cada medio. Cuanto mayor valor de pendiente se registre en las curvas, mayor comportamiento pasivo presentará el acero.

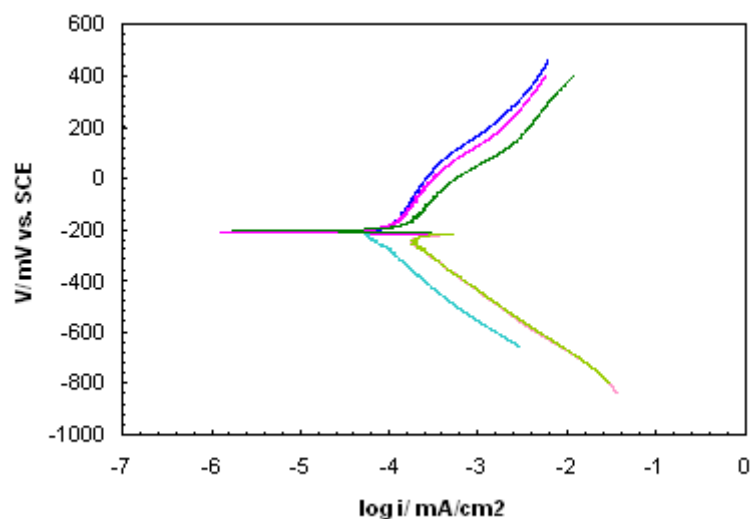


Figure A.1. Anodic and Cathodic Polarizations of High Strength Stainless Steels exposed at: Blue: pH 12,5; Pink: pH 13,2; Green: pH 13,5.

Pendientes de Tafel acero Inoxidable de alta resistencia.

Solution	pH	$\beta_a$ / mV dec <sup>-1</sup>	$\beta_c$ / mV dec <sup>-1</sup>	B (S-G) / mV dec <sup>-1</sup>	$i_{corr}$ /mA/cm <sup>2</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> sat.	12,5	279	52	32	$2 \cdot 10^{-4}$
Ca(OH) <sub>2</sub> sat. + KOH 0,2M.	13,2	103	50	31	$3 \cdot 10^{-4}$
Ca(OH) <sub>2</sub> sat. + KOH 0,5M	13,5	192	50	29	$5 \cdot 10^{-4}$

Hay una disminución gradual de los parámetros estudiados al aumentar el pH del medio, indicando que es en el caso de menor alcalinidad donde presenta mayor pasividad el acero inoxidable. Los valores de  $i_{corr}$  aumentan al aumentar el pH del medio, es decir, el mayor estado de pasividad se presenta en aceros expuestos a un medio alcalino de pH 12,5, tal y como se ha deducido a lo largo de este estudio. Respecto al valor de  $B$ , se ha tomado un valor de 31 mV como valor medio para el acero inoxidable en los medios de ensayo trabajado.

## **APÉNDICE B. Estudio de la resistencia a la corrosión por picadura mediante el análisis del ruido electroquímico de potencial.**

Como método alternativo para el estudio del inicio de la corrosión se ha evaluado la evolución del potencial de corrosión a circuito abierto mediante la técnica de ruido electroquímico de potencial.

Este tipo de análisis se basa en el estudio de las fluctuaciones del potencial de corrosión con el fin de detectar los posibles procesos de corrosión. Las condiciones de ensayo fueron:

- ♦ Electrodo de trabajo: Acero Inoxidable de alta resistencia 1.4436.
- ♦ Electrodo de Referencia: electrodo de Calomelanos saturado.
- ♦ Frecuencia de adquisición: 1Hz.
- ♦ Área de exposición:  $1\text{cm}^2$ .
- ♦ Medio electrolítico:  $\text{Ca(OH)}_2$  sat. (pH 12,5).  
 $\text{Ca(OH)}_2$  sat. + KOH 0,2M. (pH 13,2).  
 $\text{Ca(OH)}_2$  sat. + KOH 0,5M. (pH 13,5).
- ♦ Concentración de cloruro añadido al medio: 0,5M.

Las señales temporales registradas se convierten al dominio de frecuencias mediante la aplicación de la transformada rápida de Fourier y el método de Máxima Entropía. Una vez transformadas las señales temporales, el estudio se ha realizado aplicando la teoría de “Shot Noise”, la cual se basa en el análisis de la señal en pequeños paquetes de datos. La representación de esos paquetes en el dominio de frecuencia informa del comportamiento electroquímico del acero, mediante la valoración de parámetros como el límite cuando la frecuencia tiende a cero y la pendiente de la señal en la zona intermedia de frecuencias. También en esos paquetes de datos se ha estudiado la resistencia frente a la corrosión por picadura mediante el análisis de parámetros estadísticos, tales como la media, la desviación típica, la curtosis, etc.

En la figura B.1. se muestran los espectros en el dominio de frecuencias del acero expuesto a los tres medios alcalinos contaminados con cloruros durante dos días.

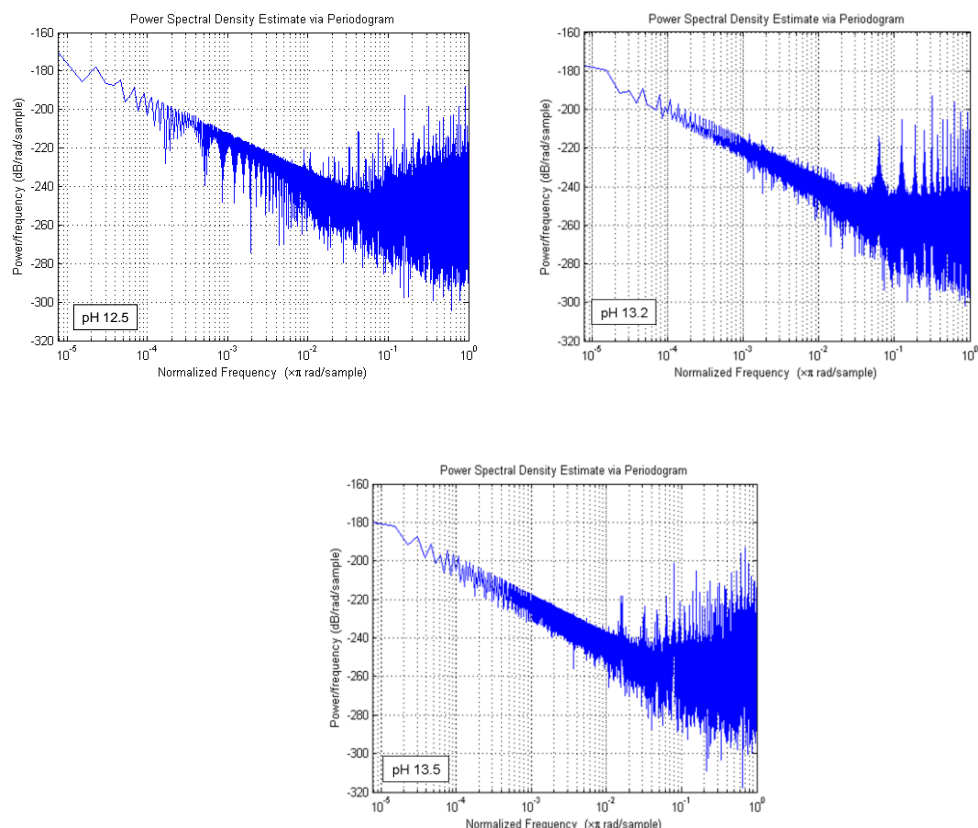


Figure B1. Power Spectral Density (via FFT) of High Strength Stainless Steel in alkaline media with chlorides.

Los valores medios de los resultados obtenidos de las pendientes de los espectros y de las frecuencias límite evaluadas mediante la teoría de “Shot Noise” se presenta en la tabla B.1.

B.1. Parameters determined from the power spectra densities.

	pH	12.5	13.2	13.5
Low frequency	$\Psi \rightarrow 0$	-2.30	-2.19	-2.20
High frequency	$\beta / \text{V}2\text{Hz}^{-1}$	0.01	0.01	0.02

Los datos de los parámetros obtenidos no han presentado variación con los encontrados en los medios en ausencia de cloruros, no detectándose procesos de corrosión por picadura en ninguno de los aceros estudiados. Los datos estadísticos ofrecen la misma información, no se han encontrado fluctuaciones que indiquen la



rotura de la capa pasiva y comienzo de corrosión en ninguno de los medios alcalinos contaminados con cloruros estudiados.

Los resultados obtenidos mediante el análisis del ruido electroquímico de potencial corroboran los resultados obtenidos mediante otras técnicas electroquímicas, en los que tampoco el acero inoxidable presentaba signos de corrosión cuando estaba expuesto a los mismos medios alcalinos contaminados con iones cloruro.

**CORROSION OF HIGH STRENGTH STAINLESS AND  
GALVANIZED STEELS, AS ALTERNATIVE TO CONVENTIONAL  
PRESTRESSING STEELS.**

**Francisco Javier Recio Cortés.**

**PhD 2010.**

**Director: M<sup>a</sup> Cruz Alonso Alonso.**

**Co-director: Pilar Herrasti González.**

## Summary.

The present doctoral thesis deals with the study of the behaviour against corrosion of the high strength steels that are proposed as an alternative for the conventional prestressing steels: 1) High strength stainless steel, type 1.4436 (316L), and 2) two High strength galvanized steel with different coating thicknesses.

In first step, an exhaustive study has been done, focused on the knowledge of the parameters that influence the passivation process and the resistance against pitting corrosion in alkaline media that simulate the concrete pore solution; these media were polluted using different chloride ion additions. The study was tackled using different electrochemical techniques, such as cyclic voltammetry, polarization resistance and electrochemical potential noise. Different parameters have been also considered, such as the influence of the temperature variation and the tensional state of the steels.

The passivation studies make possible to conclude that both the conventional steels and the stainless steels remain passive in all the pH range studied, having this passive layer a behaviour similar to a semiconductor of which response varies depending on the formation conditions, pH and temperature. On the other hand, the galvanized steel only achieves a passive state when there is enough calcium concentration in the dilution.

Regarding the resistance against the corrosion promoted by chlorides, both high strength steel types, stainless steel and galvanized steel, have showed that they have a high resistance against the ion chloride localized attack, too much higher than that showed by conventional prestressing steels. This fact has been detected by means of the damage generated in the steels during the pitting process, calculating the electrochemical charge generated in the corrosion processes; this evaluation method developed in the present thesis is more accurate than the ones based on the study of the pitting and repassivation potentials commonly used. The temperature increase, the tensional state and the decrease of the alkalinity of the media, contribute to increase the susceptibility to suffer from pitting corrosion processes in both steel types.

In a second step, the specific risks associated to the use of the high strength stainless steel materials as prestressing steels submitted to the own tensional states of the service charges have been evaluated. The risks evaluated have been: the hydrogen embrittlement process (HE) and the stress corrosion cracking phenomenon (SCC). In this study electrochemical techniques together with mechanical tests have been used.

The high strength galvanized steels have showed risk of suffering from HE when they are exposed in high alkaline media in which during the passivation process a consumption of the galvanized coating higher than 40% occurred, acting this layer as a barrier against the hydrogen diffusion process. The high strength stainless steel studied is not very sensitive to HE. However, when pits with certain intensity are produced in the presence of chlorides and under the action of a mechanical charge, HE associated to SCC processes can be produced in the steel. The damage necessary to developed SCC has made possible to estimate that it is needed that the system develops an electrochemical charge between  $10-80\text{C/cm}^2$  in this steel type.

<b>II. OBJETIVES. ....</b>	<b>3</b>
<b>III. EXPERIMENTAL PROCEDURE. ....</b>	<b>5</b>
<b>III.1. Materials, Origin, Chemical Composition, Microstructure and Mechanical Properties. ....</b>	<b>5</b>
<b>III.2. Corrosion Test. ....</b>	<b>8</b>
<b>III.2.1. Sample pre-conditioning. ....</b>	<b>8</b>
<b>III.2.1.1. High strength steels without external stress. ....</b>	<b>8</b>
<b>III.2.1.2. High strength steels with external stress. ....</b>	<b>9</b>
<b>III.2.2. Aggressive media. ....</b>	<b>9</b>
<b>III.2.2.1. Aggressive media in corrosion tests. ....</b>	<b>10</b>
<b>III.2.2.1. Aggressive media in corrosion tests with external stress. ....</b>	<b>10</b>
<b>III.2.3. Corrosion Cell. ....</b>	<b>11</b>
<b>III.2.3.1. Corrosion cell in test without external stress. ....</b>	<b>11</b>
<b>III.2.3.2. Corrosion cell in tests with external stress. ....</b>	<b>12</b>
<b>III.2.4. Electrochemical techniques ....</b>	<b>13</b>
<b>III.2.4.1. Cycle voltammetry (CV). ....</b>	<b>14</b>
<b>III.2.4.2. Polarization resistance measurements. <math>R_p</math> and <math>E_{corr}</math>. ....</b>	<b>19</b>
<b>III.2.4.3. Tafel slopes determination. ....</b>	<b>21</b>
<b>III.2.4.4. Electrochemical Potential Noise. ....</b>	<b>21</b>
<b>III.2.5. Gravimetric weight loss. ....</b>	<b>22</b>
<b>III.3. Stress Corrosion Cracking (SCC) and Hydrogen embrittlement (HE) tests. ....</b>	<b>22</b>
<b>III.3.1. High Strength Galvanized Steels. ....</b>	<b>22</b>
<b>III.3.1.1. Influence of the alkalinity media. ....</b>	<b>23</b>
<b>III.3.1.2. Influence of exposure time in alkaline media. ....</b>	<b>23</b>
<b>III.3.1.3. Stress level applied. ....</b>	<b>23</b>
<b>III.3.1.4. Influence of the galvanized coating thickness. ....</b>	<b>24</b>
<b>III.3.1.5. Hydrogen detection inside the galvanized steel. ....</b>	<b>24</b>
<b>III.3.1.6. Mechanical parameters determination. ....</b>	<b>25</b>
<b>III.3.2. High strength stainless steel. ....</b>	<b>25</b>
<b>III.3.2.1. Hydrogen embrittlement risk. FIP method. ....</b>	<b>26</b>
<b>III.3.2.2. Stress Corrosion Cracking induced by chlorides. ....</b>	<b>26</b>
<b>III.4. Characterization techniques. ....</b>	<b>27</b>

<b>V. DISCUSSION.....</b>	<b>28</b>
<b>V.1. Synergies in passivation process of conventional prestressing and high strength stainless steel exposed in simulated concrete pore solutions. ....</b>	<b>28</b>
<b>V.2. High Strength Galvanized Steel. ....</b>	<b>34</b>
<b>V.3. Resistance against the pitting corrosion process in high strength steels. ....</b>	<b>38</b>
<b>V.3.1. Pitting corrosion resistance. Comparative study between conventional prestressing steel and high strength stainless steel. ....</b>	<b>38</b>
<b>V.3.2. Pitting corrosion resistance of high strength galvanized steels. ....</b>	<b>46</b>
<b>V.4. Comparative analysis of the three high strength steels. ....</b>	<b>48</b>
<b>V.5. Stress Corrosion Cracking (SCC) and of Hydrogen Embrittlement (HE) in the alternatives high strength steels. ....</b>	<b>50</b>
<b>V.5.1. Hydrogen Embrittlement in high strength galvanized steels. ....</b>	<b>50</b>
<b>V.5.2. Stress Corrosion Cracking (ECC) and Hydrogen Embrittlement (HE) in high strength stainless steels. ....</b>	<b>53</b>
<b>V.5.2.1. Study of the HE risk in high strength stainless steels. ....</b>	<b>53</b>
<b>V.5.2.2. Risk of suffer from SCC induced by chloride ions in high strength stainless steels study. ....</b>	<b>56</b>
<b>VI. CONCLUSIONS.....</b>	<b>60</b>

## **II. OBJETIVES.**

As it was stated in the Introduction, conventional prestressing steels present low resistance to the chloride ion. This low resistance is one of the main reasons for the loss of durability of the prestressing structures.

The use of alternative high strength steels with high pitting corrosion resistance, such as galvanized and stainless steel arises in order to increase the durability of the prestressing structures in hazardous environments with high concentration of chlorides, which limits the service life of the structure.

The insufficiency of knowledge related to the response to corrosion of this kind of steel is the main objective of this thesis.

Therefore, two main objectives have been tackled during the development of the present investigation work:

- I. Study of the pitting corrosion resistance of high strength steel (galvanized and stainless steel), and compare its behaviour with conventional prestressing steel one.
- II. Study of the process of stress corrosion cracking (SCC) and hydrogen embrittlement (HE) which may present both high strength steels alternatives to conventional prestressing steels, when they are submitted to similar stress level to those of prestressing structures.

With the aim to reach the first objective, the following secondary objectives have been taken into consideration:

- The study of the influence of the alkaline pH characteristic of the pore solution of the concrete during the passivation of the evaluated materials.

- Study of the breakage of the passive layer and start of pitting corrosion processes due to the presence of chloride ions in the environment.
- Study of the external factors on the behaviour of the passivation and pitting corrosion process: Temperature and Steel Stress Level.

The Secondary Objectives have been achieved through electrochemical techniques of Cycle Voltammetry (CV), Polarization Resistance ( $R_p$ ), Corrosion Potential ( $E_{\text{corr}}$ ) and Electrochemical Potential Noise.

The development of the Second Objective has been divided into two specific objectives:

- Identify the risk of suffering SSC and HE processes at the alternative high strength steels (galvanized and stainless steel) through standard methods in conventional high resistance steels.
- Development of new procedures for the study of the SSC and HE adapted to the objective and the specific steel. Therefore, there have been used methods based on the search of parameters which induce such type of processes, evaluating the level of damage in the alternative high strength steels that they can tolerate before the start of the SSC and HE processes.

The second part has been developed based on the electrochemical studies of the steels which are subject of the study achieved at point I., through different kinds of mechanical tests:

- a) Constant Load Test (CLT);
- b) Tensile Tests (TT);
- c) Slow Strain Rate Test (SSRT).

### **III. Experimental Procedure.**

The working plan to study the corrosion behaviour of the high strength steels has been divided into two phases according to the proposed objectives.

In the first experimental part, the electrochemical behaviour of the high strength steels in contact with different alkaline media in absence and in presence of aggressive ions has been studied. The improvements in corrosion resistance of high strength galvanized and stainless steels, proposed in this thesis, have been compared to prestressing conventional steels corrosion resistance.

In the second experimental part, the possible risks of Stress Corrosion Cracking (SCC) and Hydrogen Embrittlement (HE) process have been evaluated in great detail in the alternative high strength steels which may suffer when submitted to a mechanic stress. In the case of high strength stainless steel the study has centred into the risk of suffering stress corrosion cracking due to the action of the chloride ion; in the case of the galvanized steel, the risk of suffering HE processes due to the interaction between the external Zn coating and the typical alkaline media of concrete has been evaluated.

#### **III.1 Materials, Origin, Chemical Composition, Microstructure and Mechanical Properties.**

Three kinds of cold-drawn steels have been used for the experimental work, being all of them of high mechanical properties:

- 1) High strength conventional steel received with 5 mm diameter wire.
- 2) High Strength Stainless steel 1.4436 (316), received with a 3.5 mm diameter wire.
- 3) High Strength galvanized steel received as seven wires tendon of 5 mm diameter and also as individual wires of 5 mm.



Figure III.1 shows the pictures of the steels, Figure III.1a belongs to the conventional prestressing steel; Figure III.1b belongs to the high strength stainless steel; and Figure III.1c,d belong to the high strength galvanized steel as a wire and as a tendon respectively.

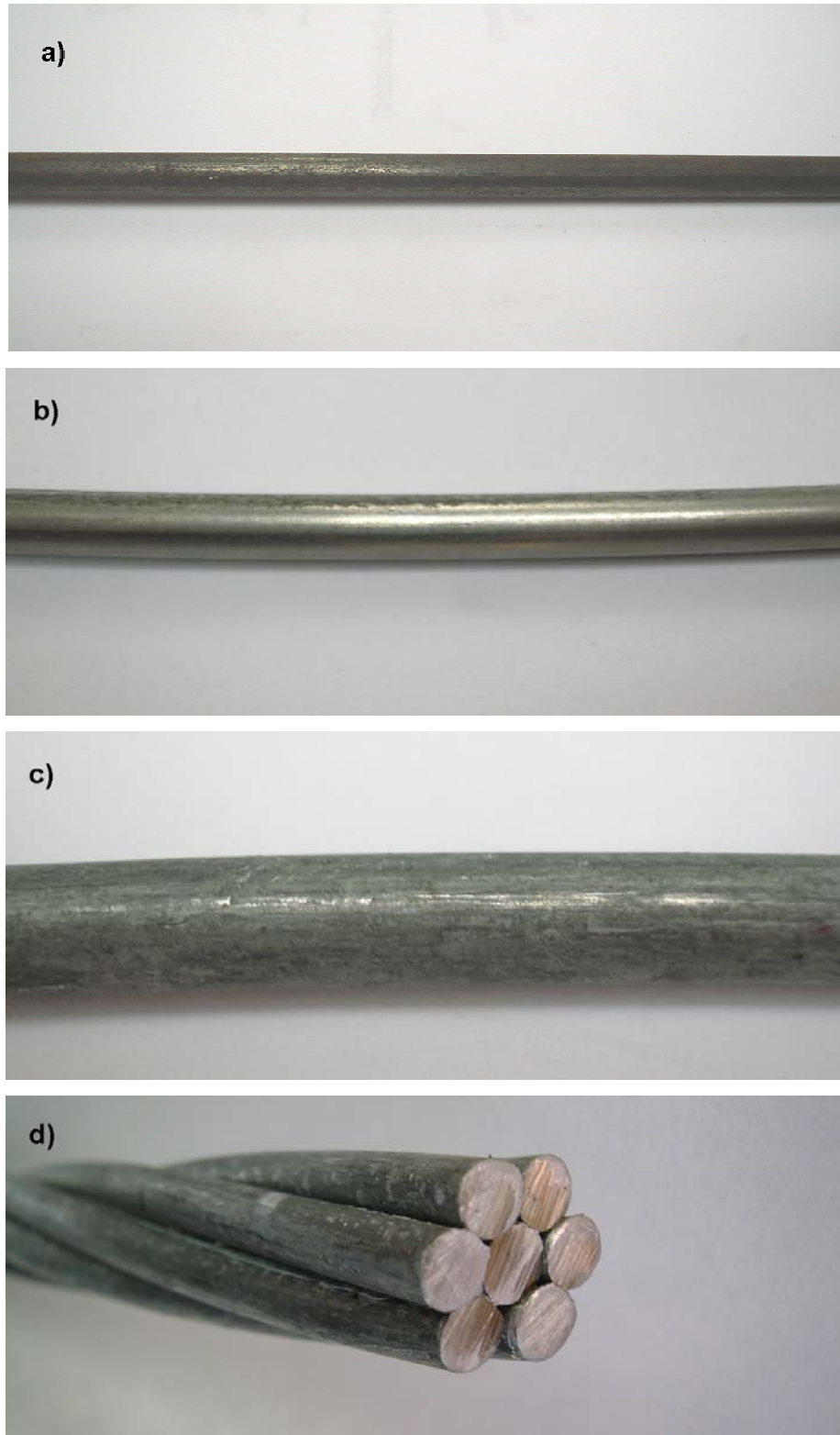


Figure III.1. Materials used; a) Conventional steel wire; b) High strength stainless steel wire; c) High strength galvanized wire and d) High strength galvanized tendon.

The three materials were received from different manufacturing industries. However, the high strength stainless steel is not commercialized for the use of embedded in prestressing structure.

The chemical composition of the high strength was given by the manufacturer, even though the stainless steel as well as the galvanized steel were subject to additional and specific composition tests:

- The high strength stainless steel was submitted to a gravimetric determination process in order to know exactly the proportion of low alloys, such as the percentage of C and Mo in the chemical composition.
- In high strength galvanized steel, the proportion of Fe/Zn in the alloyed sublayers of the galvanized steel were determined through EDAX. The proportion of these metals contributes to the identification of the alloyed sublayers of the galvanized coating.

The microstructure of the three steels was revealed in samples longitudinal and transversally cut in order to study the microstructural possible modifications which may suffer the steels due to the cold-drawn process. The process of preparing the samples for their later reveal was the same for the three steels:

- 1) Inlayer of the samples in bakelita in longitudinal and transversal axis to the steel;
- 2) Polishing of the samples with different grain until reaching a polishing of 3 micron by means of a diamond clod.

The chemical attack used for the etching of the microstructure of the steel was different in each case. The conventional and galvanized steels were etching through immersion in a Nital solution ( $\text{HNO}_3$  5%); the immersion time of the solution for the revealed of the steel was 2-3 minutes, however, the time for the alloyed sublayers of the

galvanized coating revealed never exceed 1 minute; for the stainless steel etching a modified Villene reactive has been used (HCl/HNO<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH 3:1:1), the immersion was of 1.5-2.0 minutes.

The mechanical properties were determined by means of stress-strain test according with the standard UNE-EN ISO 15630-3. The mechanical parameters evaluated from the tests were:

- 1) Maximum strength.
- 2) Yield strength.
- 3) Strain at Maximum strength.
- 4) Cross section reduction.

These parameters were taken as reference values in order to study the loss of mechanical properties when SCC and FH process appear in the steels.

## **III.2. Corrosion Test.**

### **III.2.1. Sample pre-conditioning.**

The steel pre-conditioning before the corrosion tests depends on the stress level which the high strength steels was submitted.

#### **III.2.1.1. High strength steels without external stress.**

The three kinds of high strength steels were the working electrodes in the tests with several electrochemical techniques. The samples were cut at 6cm as the materials were received.

Once the samples were cut, the high strength conventional steel surface were cleaned by immersion in a special solvent with composition HCl:H<sub>2</sub>O (1:1) and 3g/l of Urotropine during two minutes. This cleaning process allows to remove the surface oxide films developed with the atmosphere and also to remove the final phosphated treatment in the company. The addition of Urotropine to the mix prevents the acid

attack of the bare steel. Once the steels were cleaned, they were weighed and part of their surface was covered with adhesive tape, showing an exposition area of  $1.57 \text{ cm}^2$ .

The high strength stainless and galvanized steels did not suffer any special procedure previous to the test. Directly they were weighed and covered with an adhesive tape showing  $0.9$  and  $1.57 \text{ cm}^2$  surface areas for stainless steel and galvanized samples respectively.

#### **III.2.1.2. High strength steels with external stress.**

The high strength stainless steels were cut to  $35\text{cm}$  in order to put them in the mechanical stress machine and the surface exposed area to the aggressive media was  $6 \text{ cm}^2$ .

The samples of high strength galvanized steel were cut to different length depending on the material (wire or tendon). The wires were cut at  $35\text{cm}$  and the tendons at  $1.5$  and  $2.5\text{m}$  according with the test developed. The exposition area to the aggressive media were  $15.7\text{cm}^2$  in single wires and  $70.5\text{cm}^2$  in tendons, the different exposition area depends on the corrosion cell used in each test.

#### **III.2.2. Aggressive media.**

The aggressive media tries to simulate the pH of the pore solution of a conventional concrete. The alkaline media used as electrolyte in corrosion tests were made with a mother  $\text{Ca(OH)}_2$  sat. solution with several additions of KOH and NaOH. According with the corrosion tests the solutions were polluted with several concentrations of chloride ions, which varied depending on the susceptibility to pitting corrosion of the steels.

The dissolvent used in all corrosion tests were de-carbonated water. The de-carbonation process was carried out by boiling water during  $30\text{mins}$  and subsequent cool it in a device absence of air, in order to avoid the carbonation process of water by the solubilisation of atmospheric  $\text{CO}_2$  in water, until reach room temperature.

### **III.2.2.1. Aggressive media in corrosion tests.**

In order to simulate the characteristic pH in concrete, the alkaline solutions were the same for the three steels:

- a)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat.  $\text{pH}_{\text{char.}}$  12,5 (T: 25°C)
- b)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat. + KOH 0,2M  $\text{pH}_{\text{char.}}$  13,2 (T: 25°C)
- c)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat. + KOH 0,5M  $\text{pH}_{\text{char.}}$  13,5 (T: 25°C)

In order to induce pitting corrosion process the alkaline media were polluted with several concentrations of chloride ions, added in form of NaCl. The concentrations of chloride according with the steel were:

- 1) High strength conventional steel,  $[\text{Cl}^-]$ : 0.01 / 0.03/ 0.05/ 0.1/ 0.2/ 0.5/1.0M.
- 2) High strength stainless steel,  $[\text{Cl}^-]$ : 0.5/ 0.75/ 1.0/ 1.5/ 2.5M.
- 3) High strength galvanized steel,  $[\text{Cl}^-]$ : 0.5/ 0.75/ 1.0/ 1.5/ 2.5M.

Most of the tests were developed at room temperature (25°C) with and without chlorides. In order to maintain the temperature the corrosion cells were placed in a thermostatic baths during the tests. In the tests developed with galvanized steels in alkaline media and with stainless steel in alkaline polluted media, the temperature solution also varied at 5 and 50°C.

### **III.2.2.2. Aggressive media in corrosion tests with external stress.**

The aggressive media used in corrosion tests submits to external stress in high strength stainless steels were the same that those used in corrosion test without stress. However, in the tests developed with high strength galvanized steels, the alkaline media varied in a pH range from 12.5 to 13.5, and nevertheless were polluted with chlorides. These media were:

- a)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat.  $\text{pH}_{\text{char}}$  12,5 (T: 25°C)
- b)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat. + NaOH 0,1M  $\text{pH}_{\text{char}}$  12,8 (T: 25°C)
- c)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat. + KOH 0,2M  $\text{pH}_{\text{char}}$  13,2 (T: 25°C)
- d)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat. + KOH 0,5M  $\text{pH}_{\text{char}}$  13,5 (T: 25°C)

The dissolvent was, as in the others corrosion tests, water de-carbonated and the temperature test was 25°C.

### III.2.3. Corrosion Cell.

The corrosion cell used in the corrosion tests depends on the stress level which the steels were submitted. And the cell used in corrosion test with external stress, the cell varied according with the material tested.

#### III.2.3.1. Corrosion cell in test without external stress.

The corrosion cell used in the corrosion tests without external stress was a typical three electrodes cell. In order to avoid the attack of the aggressive media to the cell a polypropylene cell was used in the test. Figure III.2 shows a diagram of the cell used in the tests. The electrodes of the electrochemical cell were:

- Working electrode: High strength steels, previously the samples were cover with adherent tape in order to limit the exposition area.
- Reference electrode: Saturated Calomel Electrode ( $E_{\text{SCE}}$ : +276mV vs. ENH) and Silver/ Silver chloride electrode ( $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ : +224mV vs. ENH). In order to standardize the potential values, all the measures were referred to SCE.
- Counter Electrode: Graphite rod with 5mm diameter and a length of 6cm.

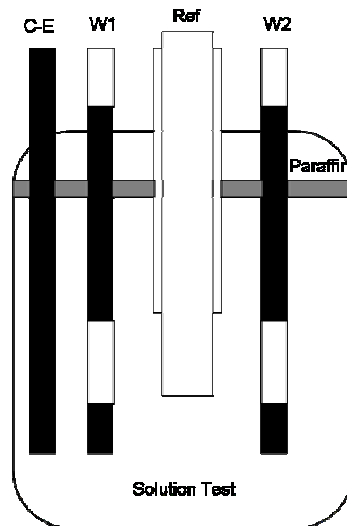


Figure III.2. Electrochemical Cell used in corrosion tests without stress.

### III.2.3.2. Corrosion cell in tests with external stress.

#### *Single wires.*

In the tests developed with single wires, a cylindrical cell was used. The cell was a methacrylate cell with a length of 10cm and 15cm of diameter. The cell was covered with a deposit of recirculation with water in order to control the temperature during the test. Figure III.3 shows the diagram of cell used in this kind of tests. The electrodes were the same that in the corrosion cell without stress, but the counter-electrode was changed by a cylindrical mesh of stainless steel.

#### *Tendons.*

The cell used with tendons was a cylindrical shape bigger than that used in corrosion tests in wires. The figure III.4 shows a picture of the cell used in these tests. The length was 40cm with 20cm of diameter. The cell was made of methacrylate and has a special temperature device controller around the lateral surface. In this case a mesh of Pt/Ti was used as counter-electrode.

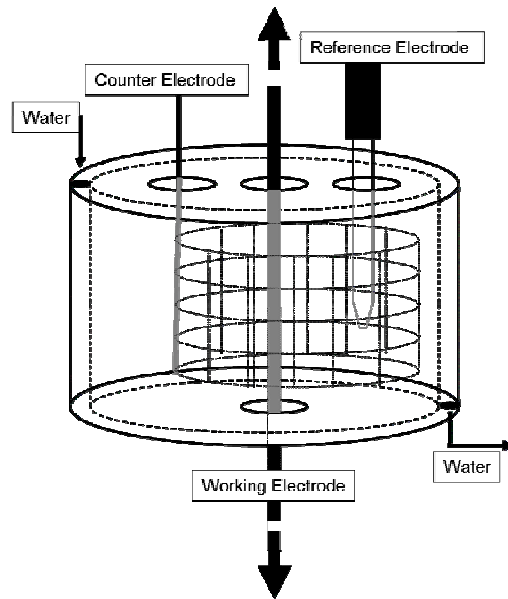


Figure III.3. Schematic view of corrosion cell used in under stress tests.



Figure III.4. Electrochemical cell used in corrosion test under stress with tendons.

#### III.2.4. Electrochemical techniques.

In order to study the developed of the passive layer and to evaluate the susceptibility of pitting corrosion process in high strength steels, several electrochemical techniques have been used. Then a description of the parameter analysed and the tests conditions have been made.



#### **III.2.4.1. Cyclic voltammetry (CV).**

The study of the curves (V-i) registered was made following the determination of the next electrochemical parameters:

- a) Detection of oxidation potentials which determine the behaviour of the steel, both the developed of the passive layer and its broken due to the chloride attack.
- b) Calculate the electrochemical charge (Q) produced during the pitting corrosion process.

In this study the cyclic voltammetry test has been performed with the three steels. The tests were made in alkaline media with and without chlorides, as those described in III.2.2.1.

For all the tests the scan rate was 1mV/s. The start potential was a cathodic potential following an anodic scan until an anodic reversal potential. The range of potentials scanned varied according the steel studied. In conventional prestressing steels and in high strength stainless steels this range was [-900, 900] mV vs. SCE, due to the fact that the formation of the passive layer and the reactivity with the alkaline media were in this potential range. However, in the tests with high strength galvanized steel the potential range was increased at [-1050, +1000] mV vs. SCE in order to study the hydrogen evolution process.

The passive layer study was carried out in alkaline media without chlorides. By this technique a determination of oxidation peaks and the develop of the passive layer have been performed. Also the specific process of trans-passivity in stainless steel has been studied. The oxidation peaks have been assigned to the different oxidation process based on the bibliographic values.

In order to study the influence of the temperature in the corrosion and passivation processes in high strength stainless steel Cv tests have been performed in alkaline media with and without chlorides varying the temperature media at 5°, 25° y 50°C. The effect of the temperature in the passivation process of galvanized has been

also evaluated in alkaline media. Besides, the study of the passive layer developed during 30days exposed to the alkaline media has been studied by CV tests at 5°, 25° y 50°C.

By means of CV tests, the resistance changes against the pitting corrosion process have been evaluated when the stainless steels were submitted to an external stress of 80% of maximum strength (UTS). The material preparation, test solution and cell used in these tests were described in III.2.2.1 y III.2.3.2 sections.

The electrochemical parameters analysed in the passive layer study were:

- 1) Corrosion potential, deduced from the curve at the potential where of  $i=0$  ( $i_{\text{anodic}}=i_{\text{cathodic}}$ ) in the anodic direction scan.
- 2) Residual current density of passivation ( $i_{\text{pass}}$ ), calculated as the mean current density in the passivation region.
- 3) Charge density during passivation process ( $Q_{\text{pass}}$ ). This parameter has been calculated by the integration of the curve in the passivity range. The conversion of mV to seconds has been made by the scan rate (mV/s)

In figure III.5 a schematic representation of the parameter calculated is shown

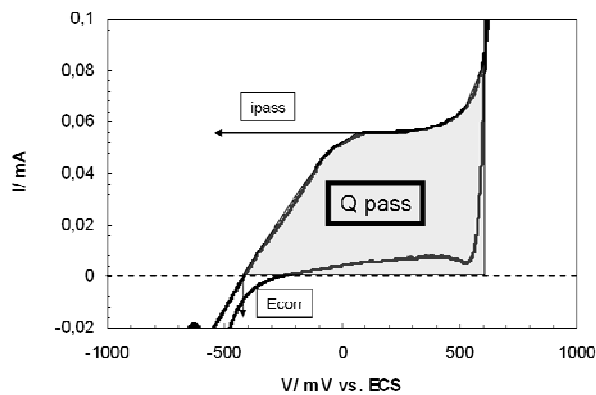


Figure III.5. Parameters deduced from the CV curve.

When the media was contaminated with chloride ions, the pitting corrosion process could take place and new parameters could be evaluated:

1) Pitting potential ( $E_{\text{pit}}$ ): it is defined as the limit value potential from the pitting corrosion process start. In the curve, it can be found when the current density values increase exponentially and always it appears before the water oxidation potential.

2) Repassivation potential ( $E_{\text{rep}}$ ): it is defined as the limit potential under this the steel remains passive. In the curve could be detected in the reverse scan when the oxidation process finish ( $i > 0$ ) and the reduction process appears ( $i < 0$ ).

3)  $E_{\text{rep}} - E_{\text{corr}}$  y  $E_{\text{pit}} - E_{\text{rep}}$ : Qualitative values that inform about the susceptibility to suffer pitting corrosion process.

4) Charge generated during the pitting corrosion process ( $Q_{\text{pit}}$ ). This parameter informs of the electrochemical charge induced by the pitting corrosion process. These values enable quantify the metal loss due to corrosion process. The methodology used to calculate this value varies if the pitting potential appears before the water oxidation potential. According with the pitting potential, the charge during corrosion is calculated as:

- $E_{\text{pic}} > E_{\text{oxH}_2\text{O}}$ . The pitting potential is not detected in the passive region so there is not charge due to pitting corrosion in the forward scan. The total charge ( $Q_{\text{tot}}$ ) is calculated by the integration of the curve during the reverse scan, from the reverse potential to repassivation potential.
- $E_{\text{pic}} < E_{\text{oxH}_2\text{O}}$ . In this case the breakdown of the passive layer is detected and the pitting potential appears before the water oxidation potential. To calculate the charge two charges must be considered: the pit generation in forward scan and the charge generated during the reverse scan. The addition of both charges is the total charge during the pitting corrosion process.

Figure III.6 shows the determination of pitting potential, repassivation potential and corrosion potential in the voltammogram. Figure III.7 shows the charge calculation during pitting corrosion process, figure III.7a,b shows the calculation when pitting potential appears before for water oxidation potential, the charge during the anodic scan is named  $Q_1$  (between pitting and reverse potential) and during cathodic scan as  $Q_2$  (between reverse and repassivation potential). Figure III.7c shows the charge calculation when pitting potential appears further the water oxidation potential ( $Q_2$ ). Therefore the total charge when  $E_{pit} < E_{oxH_2O}$  is  $Q_1 + Q_2$ , and if  $E_{pit} > E_{oxH_2O}$  the  $Q_{tot}$  is  $Q_2$ .

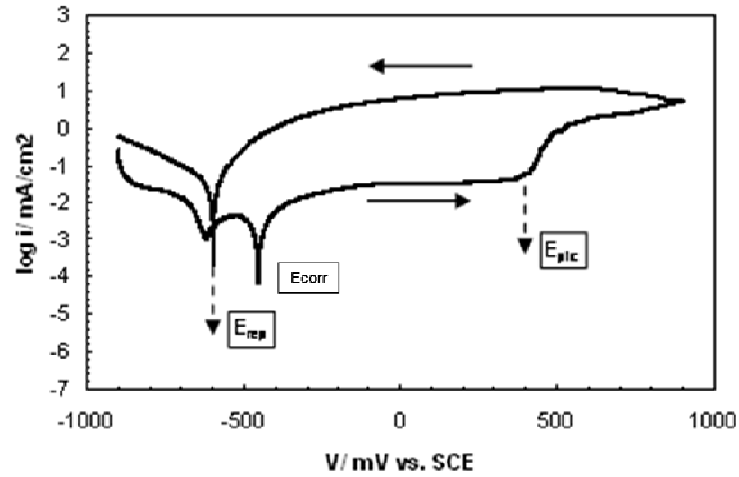
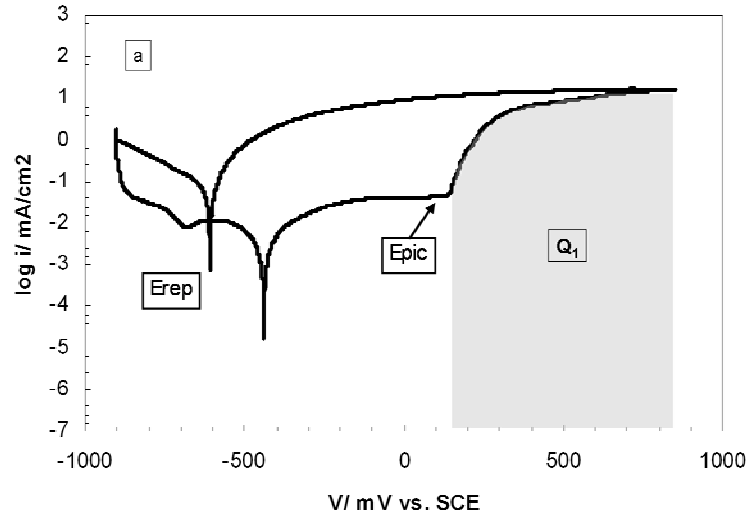


Figure III.6. Graphically determination of  $E_{corr}$ ,  $E_{pit}$  and  $E_{rep}$  from the curves registered.



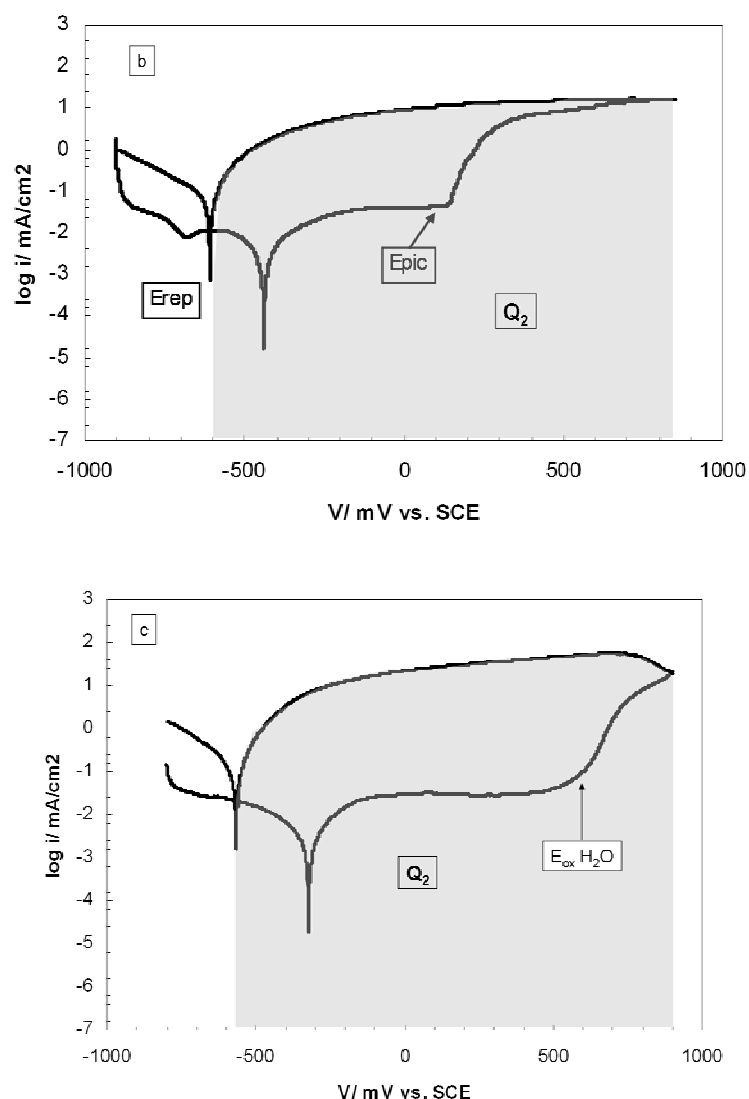


Figure III.7. a). Schematic determination of  $Q_1$  from  $E_{\text{pit}}$  (Pitting corrosion) to reverse potential when  $E_{\text{pit}} < E_{\text{oxH}_2\text{O}}$ . b). Schematic determination of  $Q_2$  from reverse potential to Repassivation potential when  $E_{\text{pit}} < E_{\text{oxH}_2\text{O}}$ . c) Schematic determination of  $Q_2$  from reverse potential to Repassivation potential when  $E_{\text{pit}} > E_{\text{oxH}_2\text{O}}$ .

Once the cyclic voltammetry tests finished, the steels were studied using a microscope, in order to search rust areas when the corrosion has taken place. After the first inspections the steels were cleaned with distilled water, and the rust products were removed with different acid solutions according with the working electrode. Once the steels were totally cleaned other microscope inspection were made in order to detect pits in the steel surface. The cleaned solutions were: acid mix of  $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$  for conventional

prestressing steels, ClNH<sub>4</sub> 20% for high strength galvanized steel and distilled water for High strength stainless steel.

#### III.2.4.2. Polarization resistance measurements. $R_p$ and $E_{corr}$ .

Polarization resistance technique enables the current density of the steel. This technique involves an anodic polarization in a small range of potentials  $E_{corr} \pm 10\text{mV}$ . The slope of the curve registered is the Polarization Resistance. By Stern-Geary relation (Stern 1967) the  $R_p$  values could be transforming to current density values according with ec.III.1:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{ec.III.1})$$

being:  $i_{corr}$  current density,  $R_p$  polarization resistance and B Stern-Geary constant.

Experimental determination of B parameter by means of Tafel slopes has been made in high strength stainless steel because of no values have been found in previous studies. A value of 31mV has been obtained in pH alkaline range (12.5-13.5); the parameter determination has been commented in Appendix A.

A B value of 26mV has been used in conventional and galvanized steels according with previous studies. The variation range in theses steels are  $B=6\text{mV}$  in active state and  $B=52\text{mV}$  in passive state (C. Andrade 1986, A. Macias 1990).

The  $E_{corr}$  evaluation informs of the different electrochemical process which appears in steels electrodes in contact with alkaline and alkaline-chloride solutions. The passive or active state could be evaluated according to  $E_{corr}$  values taking into account that anodic values imply a passivation tend. In galvanized steels the  $E_{corr}$  values inform of the length of hydrogen evolution process which appears under  $E_{corr} < -1000\text{mV}$  vs. SCE.

By means of electrochemical potential noise, the  $E_{\text{corr}}$  values have been also evaluated. The methodology is exposed in III.2.4.4. section and the main results are exposed in Appendix B.

To study the passive layer formation and its corrosion behaviour in contact with alkaline-chloride of high strength steels, current density values ( $i_{\text{corr}}$ ) have been used. The  $i_{\text{corr}}$  study was performed in pH range alkaline media with and without chlorides (exposed in III.2.2.1.) during 30 days.

The temperature effect in corrosion resistance has been also evaluated by  $i_{\text{corr}}$  values in high strength stainless steel and galvanized steels. The different temperatures used in this study were: 5, 25 y 50°C in media tests described in III.2.2.1.

The external stress effect in hydrogen evolution process has been evaluated in high strength galvanized steels by  $i_{\text{corr}}$  measures. The steels were exposed in the following alkaline solutions: pH 12.5, 12.8, 13.2 y 13.5. During the test an external stress of 80% of UTS have been applied in the steel, and during two days  $E_{\text{corr}}$  and  $R_p$  measures have been performed. The sample preconditioning and the corrosion cell were described in III.2.1.1., III.2.2.1 y III.2.3.2 sections.

Through the integration of  $i_{\text{corr}}$  values with respect time the electrochemical charge (Q) has been calculated. Taking account this charge values the theoretical weight loss have been calculated by Faraday Law, considering that 96500C induce a mass loss of 1 equivalent weight. The charge generated during the process and mass loss is related by equation III.2:

$$m = P_{eq} \int i_{corr} \cdot dt \quad (\text{ec.III.2.})$$

Being: m, mass loss (g),  $P_{eq}$ , equivalent weight (molar weight divided by the electrons of redox reaction), and the integral  $i_{\text{corr}} dt$  the Q the charge (C).

### III.2.4.3. Tafel slopes determination.

The B parameter, necessary to calculate  $i_{\text{corr}}$  values in high strength stainless steels, has been determined by the Tafel slopes. This method is based on a high-field approximation in Butler-Volmer equation ( $E_{\text{corr}} \pm 120\text{mV}$ )

The samples preconditioning, corrosion cell and alkaline solution are described in III.2.1.1. III.2.3.1. Two identical exposition areas are needed for carry out the test. When the  $E_{\text{corr}}$  potential samples were similar, a cathodic and an anodic polarization was performed in each steel. The potential scan range was  $E_{\text{corr}} \pm 600\text{mV}$  at  $1\text{mV/s}$ . According with the high-field approximation proceeding the cathodic ( $b_c$ ) and anodic ( $b_a$ ) Tafel slope were determined. Both slopes are defined by equations III.3 and III.4:

$$b_a = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot (1 - \alpha) \cdot F} \quad (\text{ec. III.3})$$

$$b_c = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot \alpha \cdot F} \quad (\text{ec. III.4})$$

The B parameter has been calculated according to equation III.5 taking into account the anodic and cathodic Tafel slopes values.

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3 \cdot (b_a + b_c)} \quad (\text{ec. III.5})$$

The results obtained by this method are comented in Appendix A.

### III.2.4.4. Electrochemical Potential Noise.

Through these tests the electrochemical potential noise technique efficiency in the detection of pitting corrosion process in high strength stainless steel has been evaluated.

The technique is based on a continuous potential register during the exposition time of the steel in alkaline and alkaline-chloride solutions (pH 12.5, 13.2 ,13.5,  $[\text{Cl}^-]$ : 0.5M). By means of a study in domains frequency with Fast Fourier Transform



(FFT) and Maximum Entropy Method (MEM) the acquisition potential data has been evaluated.

A variation of the analysis using “shot noise” theory has been used (Sánchez-Amaya 2005). Small temporal data set were transforming by FFT and MEM to frequency domain. The evaluation of the corrosion process was analyzed by the slope and the limit frequency of the representation of this frequency set, comparing with the bibliography values. The results are commented in Appendix B.

### **III.2.5. Gravimetric weight loss.**

Weighting the cleaned samples, before and after the Rp and CV tests, the mass loss has been determined during the steel exposition at different aggressive medias. Measured mass loss has been compared to the theoretical one (calculated using the charge generated during the test, electrochemical loss), checking the veracity of the calculated values.

### **III.3. Stress Corrosion Cracking (SCC) and Hydrogen Embrittlement (HE) tests.**

Due to the objectives, the test made were not common for the different steels used in the study (stainless steel and galvanized steel), this section has been developed depending on the steel used.

#### **III.3.1. High Strength Galvanized Steels.**

The studies made have been focused on the evaluation of the risk of suffering hydrogen embrittlement phenomena in galvanized steel in contact with the alkaline media. Several parameters have been evaluated using these tests:

- a) The influence of the alkalinity of the exposure media.
- b) The exposure time in the alkaline media.
- c) The stress level applied.
- d) The influence of the galvanized coating thickness.

### III.3.1.1. Influence of the alkalinity media.

Galvanized prestressing wires and tendons have been exposed to the different alkaline media described in III.2.2.2 section. The exposure media pH dependence in the hydrogen evolution process and passivation process of these steels, have been studied.

### III.3.1.2. Influence of exposure time in alkaline media.

The exposure time in the alkaline media dependence during the hydrogen evolution process has been studied. The steels were tested during 6, 24 and 48 hours in the alkaline media before made a tensile test until break them.

### III.3.1.3. Influence of stress level applied.

To analyze the influence of the stress level of which the steel is in contact with the alkaline media, two stress levels were evaluated. The stress levels used are graphed in figure III.8, and they were:

- 80% of its UTS, in the elastic zone of the steel around 0,09% of the strain. The service conditions of the pre-stressed steel were simulated using this tensional state.
- Strain around 2,5%, in the plastic zone of the steel.

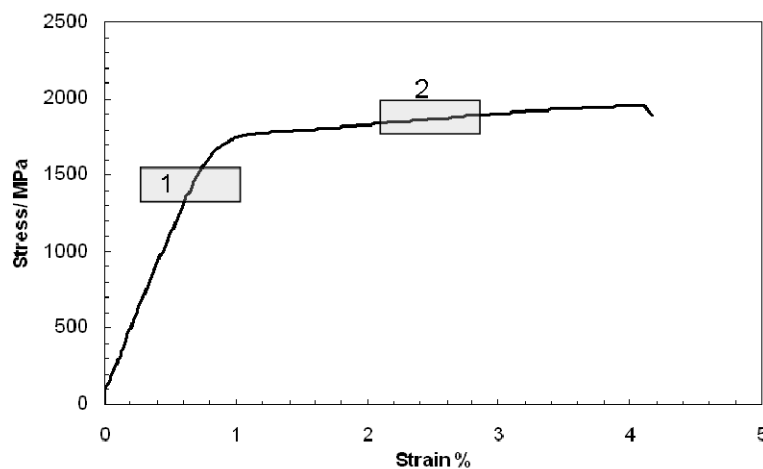


Figure III.8. Stress levels in HE tests for high strength galvanized wires and tendons.

#### III.3.1.4. Influence of the galvanized coating thickness.

In order to study the influence of the galvanized coating thickness in the hydrogen embrittlement process, two galvanized materials with different galvanized coating thickness (G1 and G2; their thickness layer values are showed in the results of the IV.1.3.1 section) have been tested.

#### III.3.1.5. Hydrogen detection inside the galvanized steel.

The hydrogen detection inside the tendon was made using a volumetric method developed in the *Laboratoire Central des Ponts et Chaussées* (LCPC) in Nantes, by L. Gaillet [Gaillet 2005]. The device used in this technique is showed in the figure III.9. The developed method is based on previous works made by Quintana in conventional steels [Quintana 1984], and consist of immerse the pieces of the steels submitted at external stress to the aggressive media in a mercury bath without air. The accumulative hydrogen during the exposure in the media will diffuse through the Mercury bath and, due to its lower density, it will be accumulated in the upper part of the device, where there is a graduated device that measure the volume.

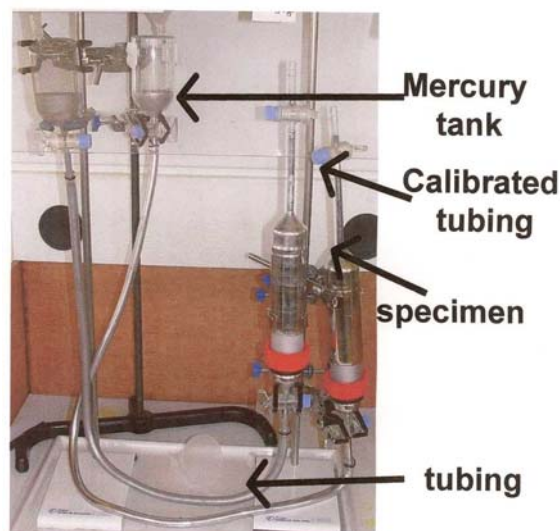


Figure III.9. Display used in the determination of hydrogen accumulated inside the tendon.

### **III.3.1.6. Mechanical parameters determination.**

Finally, the break of the wires and the tendons that were exposed to different charge levels and were previously exposed to alkaline media of different pH during different periods, were carried out using two methods:

1. Tensile test (TT), increasing the stress using a fix velocity of 5 MPa/s according to UNE-En ISO 15630-3 standard, and outside of the exposure media.
2. Slow Strain Rate test (SSRT), using a deformation velocity of  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ , following the NF EN ISO 15630-3 standard and in direct contact with the media.

For delimiting the situations when the risk of hydrogen embrittlement takes place, the possible variation of the mechanical properties of the steels has been related to the variation in several parameters, such as:

- 1) Exposure media pH.
- 2) Stress level.
- 3) Exposure time in the aggressive media.
- 4) Thickness of the galvanized layer.

### **III.3.2. High strength stainless steel.**

Two different types of tests have been made in the stainless steels:

- Hydrogen embrittlement risk test evaluation, following the FIP method (ISO DIS 16030).
- Stress Corrosion Cracking test induced by chlorides ions. In this case, the pitting was induced using two methods: a) by Cyclic voltammetry tests. and b) by a constant polarization at fix potential.

The samples and corrosion cell used in this study were as those described in III.2.1.1. III.2.2.2 sections.

### **III.3.2.1. Hydrogen embrittlement risk. FIP method.**

High strength galvanized steels were submitted at 80% UTS and it was exposed to a  $\text{NH}_4\text{SCN}$  solution. The temperature of the test was maintained constant during the test by water recirculation through a bath with a temperature of 50°C. The risk embrittlement was evaluated considering the break time of the steel.

### **III.3.2.2. Stress Corrosion Cracking induced by chlorides.**

In the stainless steels the corrosion susceptibility under stress induced by chloride ion pitting was evaluated in different alkaline media following two methodologies:

- *SCCT induced by cyclic voltammetry.*

The steels were submitted at 80% UTS and were exposed to the different alkaline media polluted with different chloride ion concentrations. The cyclic voltammetry described in II.2.2.2. section was performed in order to induce pitting corrosion process in the steels. On the damage was produced, the steel was removed from the exposure media and they were break by a tensile test at 5MPa/s [UNE-En ISO 15630-3], outside of the aggressive media.

- *SCCT induced by potentiostatic polarization.*

In this case the stainless steel was submitted to SSRT controlled by constant deformation, using a constant velocity of  $10^{-7}\text{s}^{-1}$  up to break. The exposure media chosen for these tests was an alkaline media with the next composition:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat + KOH 0.2M, polluted with different chloride ion concentrations  $[\text{Cl}^-]$ : 0.5, 0.75, 1.5 y 2.5M. The break was made in contact with the exposure media.

During the tests, the steel suffer a polarization at different potentials in alkaline media with and without chlorides. In media test without chlorides, the chosen potentials were deduced from the curves registered using the CV technique. The different zones were: 1) the region where the stainless steel can suffer hydrogen embrittlement

(-1050mV ECS), 2) in the formation range of the passive layer (-250mV vs. ECS) and 3) in the zone where the transpassivity process takes place (+350mV vs. ECS).

The potentiostatics tests in the media with chlorides were carried out at determined potential where pitting corrosion process takes place (transpassivity region: 350mV vs. SCE). In these tests the solution was polluted with different chloride ion concentrations.

#### **III.4. Characterization techniques.**

Back Scattered Electron Microscopy and Optical Microscopy were used in the fractographic study of the fracture surfaces obtained in the different tensile methods previously described in III.3 test.

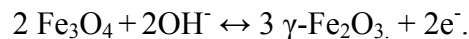
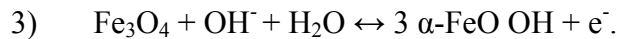
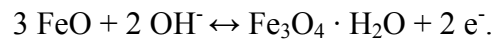
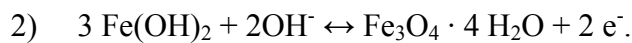
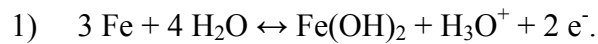
## V. Discussion.

### V.1. Synergies in passivation process of conventional prestressing and high strength stainless steel exposed in simulated concrete pore solutions.

*pH influence on passivation process.*

Conventional prestressing steel shows a passive behaviour in the pH alkaline solution range tested (12.5,13.5). The induced growth of the passive layer by means of CV has showed a passivation plateau in potential interval [-50,+500]mV vs. SCE. In this plateau, an increase in passivation current density has been detected when pH media also increases. This current increase makes think that the passive layer developed at the more alkaline media is more conductor and has different composition. The current increase when pH media does is also been detected in  $i_{\text{corr}}/E_{\text{corr}}$  test like an increase in the current density and a fall in the  $E_{\text{corr}}$  values.

Analysing the bibliography about the passivation process mechanism of iron in alkaline media (pH 14) [MacDonald D.D. 1977, Hugot-Le Goff A. 1990, Flis J. 1996, Zakrocymsky T. 1985 (1), Zakrocymsky T. 1985 (2), Joiret S. 2002] the following process has been proposed in order to study the passive layer growth:



According with these reactions series, the passive layer could be constituted by a mix of these iron oxides or by all, depending on the growth conditions. The higher anodic potential is applied, the more oxidising compounds coexisted in the passive layer [Sanchez M. 2006, 2007, Freire L. 2009]. The appearing of oxidation peaks of these oxidation compounds in the voltagramm depends on the scan rate, the pH media and the

surface morphology of the steel [MacDonald D.D. 1977], due to this, some peaks are not found in the voltagramm.

Investigations developed by Raman spectroscopy with iron in alkaline media (pH 14) [Hugot-Le Goff A. 1990] have confirmed that the passive layer could be composed by an internal zone in the region closed to the metal enrichment in Fe(II)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> compounds and by an external zone in contact with the media composed by Fe(III) compounds (FeOOH and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). The higher external passive layer enrichment in Fe(III) is produced when the higher anodic potential is applied, coinciding with previous authors [Froelicher 1983, Dunnwald 1984].

In this context, some authors have been raised the problem of how the passive layer growth takes place by means of electrochemistry impedance technique, considering the passive layer behaviour as a semiconductor type-n based on Mott-Schottky theory [Castro E.B. 1993, 1994], being the junction metal-passive layer considered as the interface. Studies of passive layer growth developed at controlled potential in reinforcement steel have found that the passive layer conductivity decreases when the potential applied in the passivation plateau increases [Sánchez M. 2006, 2007, 2009, Freire L. 2009]. These changes in the passive layer conductivity have been associated with the donors concentration (oxygen vacancies concentration) in the passive layer, an increase in the donors concentration induces a more conductor and less stable passive layer. Other works deduced that the conductivity of the passive layer compounds decrease as: Fe(II)>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>>Fe(III) [Antony 2005, Sánchez M. 2006, 2007, Freire L. 2009]. Therefore the less conductivity is associated to the high presence of Fe(III) in the passive layer.

In fact the increase in the passive layer conductivity found in the present study when the pH media does, could be due to a less Fe(III) and more Fe(II)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> presence in the passive layer. Observing the results a thermodynamic model of the passive layer structure has been proposed for the iron in the alkaline media simulated the concrete pore solution, taking into account the model proposed for reinforcements in pH 13.2 [Sánchez M. 2009]. The schematic view of the passive layer structure and its properties are showed in figure V.1.



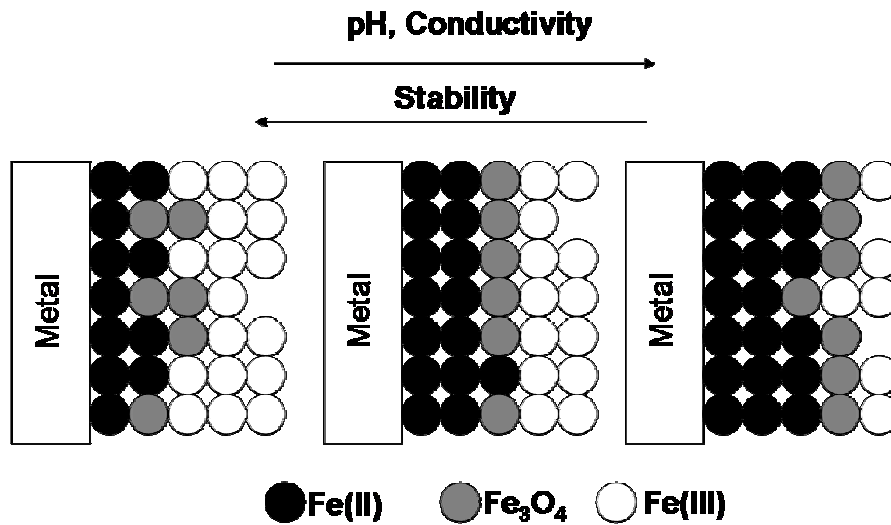


Figure V.1. Schematic passive layer model for Conventional prestressing steels in alkaline media. pH Influence.

In the case of the high strength stainless steel a passive behaviour in contact with the alkaline media has been also found. In the present study the potential range of passivation has been delimited experimentally between  $[-500, +100]$  mV vs. SCE. In this potential range a variation in the current density has not been found, as is found in conventional prestressing steel. However, the stainless steels (type 1.4436), and in general the most part of the Cr/Fe alloy steels present a transpassivity phenomenon when more anodic potential is scanned. The transpassivity region behaviour is associated with oxidation process of Cr(III), developed during the passive layer, to Cr(VI). An increase in the current density values during this potential range (V: 0, +500 mV vs. SCE) has been detected in the voltagramm when pH does as it can be observed in figure V.2.

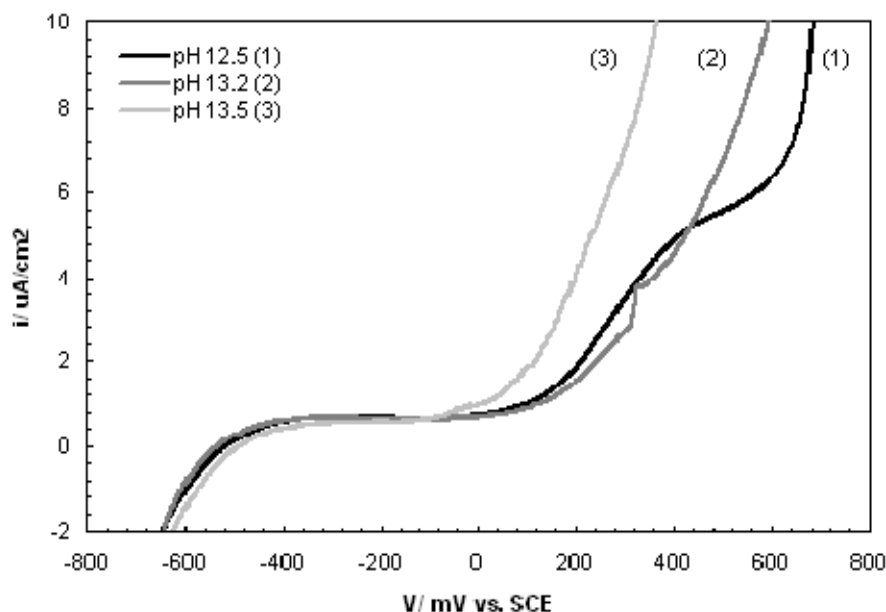


Figure V.2. High strength stainless steel 1.4436 voltammogram in alkaline media.

This figure shows a plateau in transpassivity region at pH 12,5 from the end of the passive region until oxygen evolution potential ( $V \sim +600\text{mV vs. SCE}$ ), however, this plateau disappears when pH media increases and an increase in the transpassivity current from 0 to  $+500\text{mV vs. SCE}$  range is detected. This increase detected in current values is more pronounced when the pH media also increases. This conductivity increase in the transpassive layer associated with the pH could be due to the less presence of Cr(VI) compound in the passive layer, even though the solubility of Cr(VI) increase when pH also increases [Arlt N. 1991, 1993, Laycock N.J.1995].

The  $E_{\text{corr}}/i_{\text{corr}}$  measures have detected a similar response, appearing an increase in the  $i_{\text{corr}}$  values when the pH also increases, indicating that the passive layer must be constituted with different composition.

The growth and the behaviour at the passive layer in stainless steels have been also simulated as a semiconductor. But in this material the passive layer is considered as a double semiconductors joined, an external semiconductor type-n and an internal one type-p [Carmezim M.J. 2005, Hakiki N.E. 2000]. The external semiconductor in contact with the media will be enrichment in Fe(III) species and the internal semiconductor in anhydrous mixed oxides (Fe-Ni-Cr) type spinel [Abreu C.M. 2006, Freire L. 2009]. In

fact, some authors suggest that the Ni in the spinel structure could be substitute to Fe or Cr, inducing an increase in the conductivity of the passive layer [Abreu C.M. 2006].

Some authors [Freire L. 2009] have studied the stainless steel passivation process by XPS technique in a pH range from 9 to 13, finding an increase in the ratio  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  when pH media increases, informing of an increase in the conductivity, as it has been commented in conventional prestressing steels. Variations in the amount of Cr and Ni components in the passive layer when the pH varies have been also detected. The increase of the alkalinity media induces an increase in the solubility of Cr, detecting less amount of Cr in the passive layer when the pH increases. Respect the Ni compounds, more amount of Ni has been found when the pH increases, the presence of Ni will condition the Cr distribution in the passive layer, determining the growth and the anticorrosive properties of the passive layer [Abreu C.M. 2006].

Considering the literature consulted about the composition of the stainless steel passive layer in alkaline media, the increase of the conductivity experimentally detected when the pH increases, could be due to three factors:

1. The increase in the donor concentration in the passive layer due to the highest proportion of  $\text{Fe(II)/Fe}_3\text{O}_4$  in the passive layer.
2. The increase of the solubility of Cr when pH increases.
3. The increase in Ni concentration in the passive layer when pH increases.

For these reasons, when the alkalinity increases the passive layer will be less stable and more conductor due to the presence of donor.

As well as in the case of the conventional prestressing steel, a schematic model of the constitution of the passive layer has been proposed in figure V.3., based on experimental results of this work and on others found in the literature [Abreu C.M. 2006, Addari D. 2008, Freire L. 2009]:

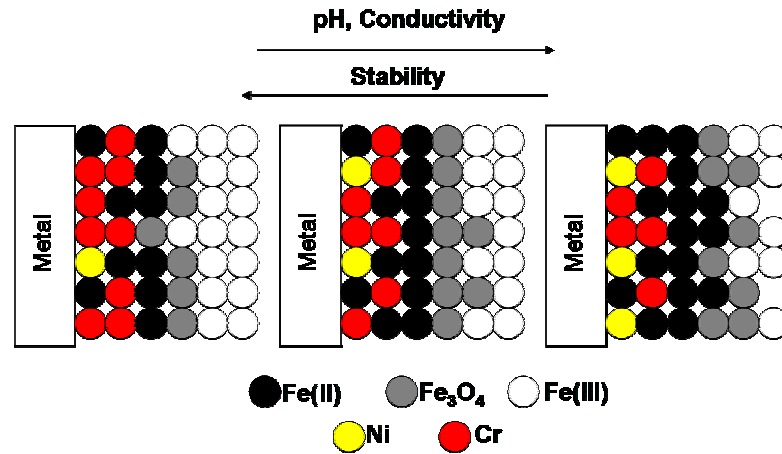


Figure V.3. Schematic passive layer model for High Strength stainless steels in alkaline

*Temperature influence in the passive process in high strength stainless steels.*

Since the fact of temperature changes induce variations in the semiconductors properties, the changes in the passive layer have been studied in a media with composition:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat +  $\text{KOH}$  0.2M ( $\text{pH}_{25^\circ\text{C}}$ : 13.2) at 5, 25 and  $50^\circ\text{C}$ .

The passive layer developed by means of voltammetry does not detect changes in the behaviour its properties, although a soft increase in the transpassivity region has been found. However, the  $E_{\text{corr}}/i_{\text{corr}}$  tests show a clear influence in the passive layer behaviour when the temperature varies. Figure 4 shows that a rise in temperature induces an increment in the  $i_{\text{corr}}$  values registered in the steel and a decrease in the pH media is also detected. This effect has not been found in the isotherm test at  $25^\circ\text{C}$  with pH media variations, in which a fall in pH media produces a fall in the  $i_{\text{corr}}$  values. The increase in the  $i_{\text{corr}}$  values confirms the high conductivity of the passive layer at  $50^\circ\text{C}$ , so it could be considered that the composition of the passive layer is also determined by the temperature.

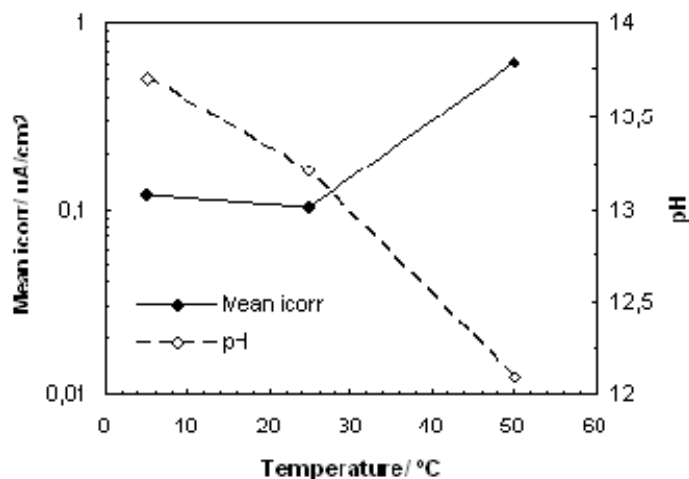


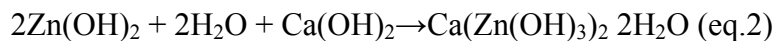
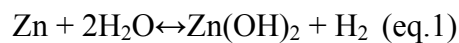
Figure V.4. Mean  $i_{corr}$  and pH dependence with temperature in  $Ca(OH)_2$  sat + KOH 0.2M media.

Hardly exist studies in the literature about the influence of the temperature in the behaviour of the passive layer, the founded explain that the temperature induces an increase in the mobility of the vacancy species in the passive layer increasing its conductivity. Other synergic factor will be the called Zener effect, that explains the reduction of the forbidden band (GAP) due to the increase of the temperature, making easy the electromigration of the vacancies to the internal band of the semiconductor (band close to the bare steel) [Szklańska-Smiałowska 2002]. Therefore, an increase in the temperature system induces an increase in the passive layer conductivity reducing its stability.

## V.2. High Strength Galvanized Steel.

The high strength galvanized steel follows a different behaviour with respect to the passivation process comparing to conventional prestressing and high strength stainless steel. The Zn in contact with alkaline media is also oxidized but the oxidation products have not passive properties [Pourbaix M. 1967]. Only if the galvanized steel is in contact with alkaline media composed with some cations the surface is passivated. The passive layer developed through the time isolates the steel. Due to this isolate effect the passive layer in galvanized steel could not be considered as a semiconductor.

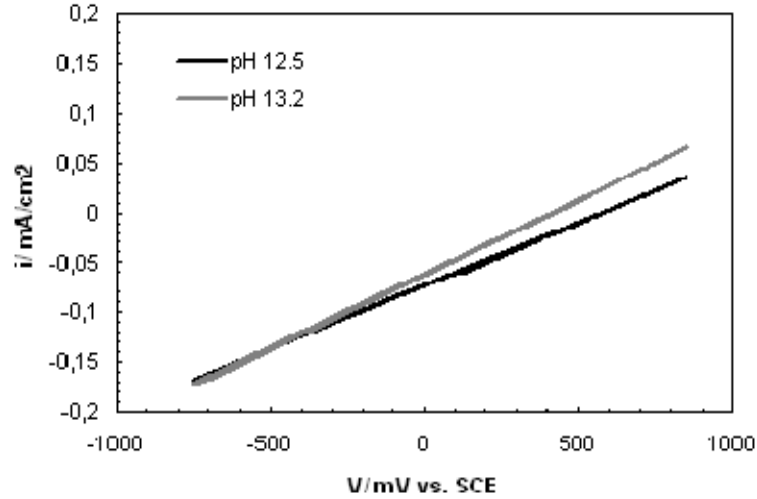
In galvanized steel embedded in concrete the passivation process depends directly of the  $\text{Ca}^{2+}$  concentration in the concrete pore solution. The first contact of the galvanized coating with the alkaline media induces the hydrogen evolution process and the anodic dissolution of Zn, as it has been already commented during the thesis document. The Zn oxidation products as ZnO and  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  presents high solubility in alkaline media, lacking to isolate capacity [Blanco M.T. 1986, Macias A. 1990]. The passivation process in galvanized steel is reach due to the reaction between oxidation products and the calcium cations presents in the media, the reaction developed a hidroxizincate calcium (HZCa) cover according with the following steps [Liebau G. 1972]:



In order to increase the efficiency and the protective isolate properties of the passive layer, it has to be presents in solution a minimum concentration of  $\text{Ca}^{2+}$  in solution provided by the cement hydration. Studies about the Calcium content in the concrete pore solution have found a decrease of this cation when the pH increases [Fratini N. 1949, Moragues A. 1987]. That is the reason why appears a critical pH value up to the passivation process does not take place this limit is  $\text{pH} \leq 13.3$ ., indicating that a higher pH the galvanized steel could not be passivated [Macias A. 1990].

Cycle voltammetry technique (CV) is not usually employed in the galvanized studies but provide of interest information about the hydrogen evolution process and about the developed of the passive layer through the time. The generation and behaviour of the passive layer in galvanized steels has been studied in two steps: 1) in the first moment of contact with the alkaline media and 2) after 35 exposed at alkaline media. The CV registered in the first moment of contact shows an increase in the current values of one order of magnitude higher as the pH increase and fall the  $\text{Ca}^{2+}$  content in the solution. However, the voltagramms developed at 35 days shows a clear formation of a isolated passive layer at pH 12.5 and 13.2. Analysing the answer of the passive layer developed at these pH, it shows a linear behaviour type “Ohm Law”, as well as be

observed in figure V.5, do not found the typical oxidations peaks of Zn and Fe. The slope values determined in curves after 35 day in contact with pH media of 12.5 and 13.2 are quite similar ( $\alpha_{12.5}$ :11.6 $\Omega$  y  $\alpha_{13.2}$ :10.4 $\Omega$ ), indicating the similarity of both passive layers.



V.5. Voltamograms of Zn in pH 12.5 and 13.2 after 35 exposition days.

The  $E_{\text{corr}}/i_{\text{corr}}$  measures are able to compare the formation of the passive layer when the galvanized steel is in contact with the pH range typical of the concrete. In the three pH studied the alkaline media induces the anodic dissolution of the galvanized coating and hydrogen evolution process in the surface. By means of the  $E_{\text{corr}}$  study the length of the hydrogen evolution process has been evaluated because of this process takes place under a potential value of -1000mV vs. SCE. The hydrogen evolution length in galvanized steel in contact with pH 12.5 media has been the shorter process due to the high concentration of Ca in the solution. When the pH rises up the concentration of Ca decreases and the reactions length for a longer time as in pH 13.2, and passivation process is not detected in the most alkaline media (pH 13.5) where the Ca concentration is lower, dissolving continuously the galvanized coating.

Studies about the morphology of the passive layer developed at several alkaline pH media have shown that the crystals of HZCa growth at lower pH is smaller covering perfectly the galvanized surface, however when the pH media increases the crystals are bigger and could have uncover parts of the galvanized surface [Blanco M.T. 1986].

Based on this morphological results the different behaviour of the passive layer could be explained, as if the crystals are bigger the current density increase.

*Temperature influence in the passivation process in high strength galvanized steels.*

Analysing the electrochemical behaviour changes and the pH changes in the media, changes in the temperature it has been evaluated. According with the study developed by CV after 35 days of exposure in  $\text{Ca(OH)}_2$  sat. media at the three temperature, the temperature induces in the growth of the passive layer, although an increase in the case of  $50^\circ\text{C}$  has been detected, associated with a decrease in the solubility of the  $\text{Ca(OH)}_2$  when the temperature increases.

The CV test performed after 35 days in  $\text{Ca(OH)}_2$  sat + KOH 0.2M media 5 and  $50^\circ$  shows a less protective passive layer that formed at  $25^\circ\text{C}$ . In the voltagramms appears a mixed signal Fe/Zn which informs that there are areas in the galvanized coating where the external pure Zn layer has been partially dissolved. The mixed signal Fe/Zn is due to the low thickness of the external Zn coating, if the thickness increases the passive layer will be similar that found at  $25^\circ\text{C}$ .

These results show that the galvanized steel only could be passivated at  $\text{pH} \leq 13.3$ . Several studies developed in concrete structures have shown that the galvanized rebars are passivated during the first hours in contact with the concrete pore solution due to during this period the hydration of the cement take places and the pores are enrichment  $\text{Ca(OH)}_2$  [Andrade C. 2004, Tittarelli F. 2010]. Once the passive layer is formed further increase in the pH due to the dilution of other alkaline hydroxide does not affect the stability of the passive layer [Santos P. 1986, Tan 2008, Andrade C. 1983].

Regarding to the behaviour of the passivation process when an external mechanical stress is applied to the steel, an increase in the electrochemical charge (Q) is detected. This fact could be induced by the growth of microcracks in the sublayers of the galvanized coatings delaying the passive layer formation due the electrochemical activation of new areas [Reumont G. 2001, Alonso M.C. 2006].



### **V.3. Resistance against the pitting corrosion process in high strength steels.**

The evaluation of the resistance to pitting corrosion process has been also developed with CV and  $E_{\text{corr}}/i_{\text{corr}}$  techniques. In the three steels a common behaviour in the susceptibility to suffer pitting corrosion process has been found independently of the passive layer. An increase in the susceptibility is found when the pH media decreases and the  $\text{Cl}^-$  content increase.

It is usual found in the literature studies about the susceptibility to suffer pitting corrosion process evaluated by CV [Cid M. 1988, Goñi S. 1990, Guocheng L. 2008] in order to determine parameter as: 1) Pitting potential ( $E_{\text{pit}}$ ), 2) repassivation potential ( $E_{\text{rep}}$ ), 3) Corrosion potential ( $E_{\text{corr}}$ ) and 4) the relation among this potential values. However this kind of evaluation induces high aleatority in the results, due to the occurrence of this parameter in the voltagramm depends on the steel surface (inclusions, defects, etc) and heterogeneity of the passive layer.

Due to this imprecision in the results, a new method to evaluate the susceptibility to pitting corrosion process has been developed in this thesis. The susceptibility is evaluated by means of the electrochemical charge generated during the pitting corrosion process, that is, the evaluation is evaluated according with the damage produced by the pitting corrosion process in the steel, being this method fully described in the experimental procedure (III.2.4). The viability of this method has been examined by mass loss calculated by means of the Faraday Law with the gravimetric study performance before and after the CV test. The results obtained by this method are less influenced by the surface morphology and by the experimental conditions than the traditional potentials evaluation.

#### **V.3.1. Pitting corrosion resistance. Comparative study between conventional prestressing steel and high strength stainless steel.**

The corrosion process intensity expressed in  $\text{C}/\text{cm}^2$  (Coulombs/square centimetre) in conventional prestressing steels are summarize in figure V.6. In the diagram can be observed that a decrease in the pH media induces high values in the electrochemical charge registered, as expected. The electrochemical charge values

determined in the three pH media at  $[Cl^-]$ : 0.2M, the influence of the pH is less important due to the high intensity of the corrosion process, which produce general corrosion in the surface and no isolate pits can be found.

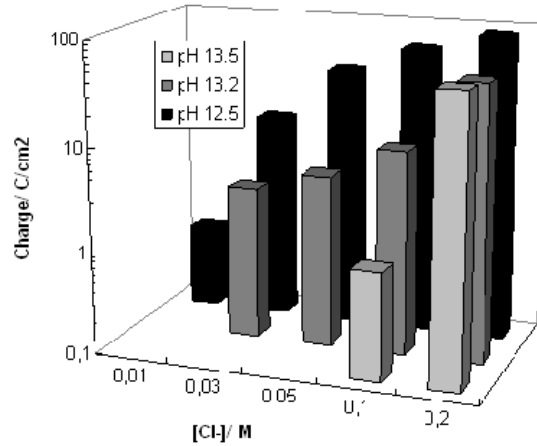


Figure V.6. Electrochemical charge calculated during the pitting corrosion process for conventional prestressing steels in alkaline media.

The critical concentration of chlorides increases when the pH media also increases as can be observed in figure V.6., this critical concentration indicates the minimum concentration of chlorides at the pitting corrosion process appears. This increase is one order of magnitude between pH 12.5 and 13.5 being 0.01 and 0.1 respectively. This difference can be associated to the different passive layer developed according with the pH media.

Although there is no agreement about the mechanism and the beginning of the pitting corrosion process according with the “*Point Defect Model*” [MacDonald D.D. 1992, Szklarska-Smialowska 2002], the pitting corrosion process are due to the absorption of the chlorides ions in the passive layer. The absorption of chloride ions induces the generation of an oxygen vacancy and a cation vacancy, the last ones electromigrate to the metal and are annihilated by an oxidative injection of cations from the metal into the film. However, if the rate of annihilation cannot accommodate the enhanced flux of cation vacancies, accumulation of critical concentrations of cation vacancies occurs at the interface metal/passive layer causing a collapse in the film.

The fact to detect an increase in the critical chloride concentration by CV when the pH also increases, is associated with the different structure and conductivity of the passive layer, and therefore to the different vacancy concentration of the passive layer. The passive layer generated at lower pH media presents lower vacancy concentration for the chloride ion absorption, for this reason the critical chloride concentration is lower at lower pH media.

The behaviour of the steel in contact with polluted media has been also evaluated by means of measures of  $E_{\text{corr}}/i_{\text{corr}}$ . In figure V.7. the mean  $i_{\text{corr}}$  values are referred to the  $i_{\text{corr}}$  values in the media without chlorides.

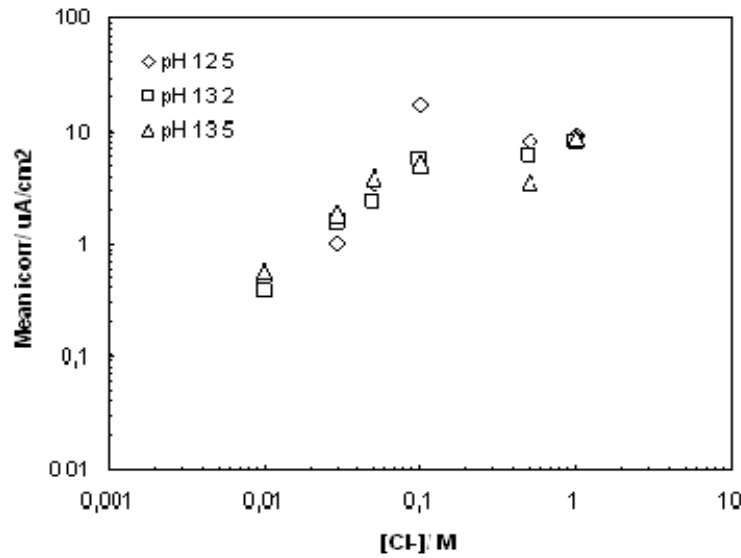


Figure V.7. Mean  $i_{\text{corr}}$  values of conventional prestressing steels due to  $\text{Cl}^-$ , referred to non contaminated media.

The values exposed in figure V.7. show an increase in the  $i_{\text{corr}}$  values when the chloride concentration also increases. This increase is more significant until a chloride concentration of 0.1M, up to this concentration the mean  $i_{\text{corr}}$  registered hardly increases. The influence of pH media in the  $i_{\text{corr}}$  values is not clear, it could be due to the test has been performed without the previously developed of the passive layer in the alkaline media, inducing a decrease in the critical chloride concentration value [Poursae A. 2006]. This critical concentration value is 0.01M in the three pH, taking into account the depassivation criteria as  $i_{\text{corr}} > 0.2 \mu\text{m}/\text{cm}^2$ .

The pitting corrosion resistance evaluation in stainless steel, type 1.4436 show, a similar behaviour as in the conventional prestressing steels. There is an increase in the susceptibility to pitting corrosion process when the pH media decrease and the chloride concentration increases. In figure V.8. the values of electrochemical charge determined during pitting corrosion process are exposed. It can be observed how for the same chloride concentration the electrochemical charge calculated increases when the pH media deceases, as well as the susceptibility to pitting corrosion process increases.

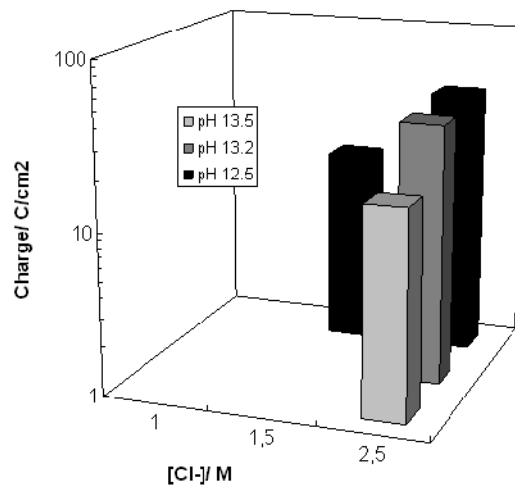


Figure V.8. Electrochemical charge calculated during the pitting corrosion process for high strength stainless steel 1.4436 in alkaline media.

Observing the figure V.8. and comparing with the values obtained for the conventional prestressing steel (figure V.6), it is clear the higher pitting corrosion resistance of the high strength stainless steel 1.4436. Comparing the intensity of the pitting corrosion process in the two high strength steels, there is a one/two (according with the pH media) orders of magnitude in the chloride content in order to reach the same value of electrochemical charge.

The different conductivity and composition of the passive layer in high strength stainless steel is the reason of the increase in the intensity of the corrosion process when the pH decreases and the chloride content increases. As pH media rises up the passive layer is less oxidized, and there will be more oxides type  $Fe(II)/Fe_3O_4$  in its composition. Studies in the literature also found an increases in the conductivity when the pH increase due to the higher solubility of Cr, showing a passive layer with more

vacancy concentration and more conductor [Freire L. 2009]. As well as the behaviour of conventional prestressing steel, an increase in the vacancy concentration when pH also increases induces a higher chloride concentration in order to start the pitting corrosion process [Szkłarska-Smiałowska 2002].

The  $i_{\text{corr}}$  measures do not show changes in the values during the exposure time to the aggressive media due to the beginning of the pitting corrosion process, remaining in passive state during the test. In figure V.9. is represented the mean  $i_{\text{corr}}$  values obtained referred to the  $i_{\text{corr}}$  values without chlorides. These values have been calculated subtracting the value of the steel in the media without chlorides to the value obtained in chloride media.

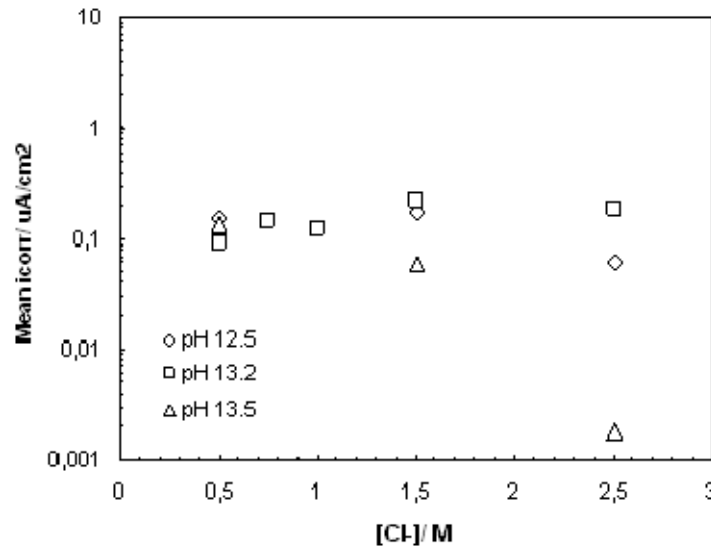


Figure V.9. Normalized mean  $i_{\text{corr}}$  values induced by the presence  $\text{Cl}^-$  in High strength stainless steel 1.4436.

The critical concentration of chlorides has been determined by CV due to by  $E_{\text{corr}}/i_{\text{corr}}$  test the corrosion process has not been detected. By means of CV critical parameters expressed in  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  ratio of 15 have been found. This value is higher than that found in previous papers to the same steel in similar pH media which show a critical value of  $\text{Cl}^-/\text{OH}^- > 8$  [Bertolini L. 1996].

The  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  value found indicate that the martensite transformation (due to the cold-drawn process) does not induce a resistance reduction to the pitting corrosion phenomenon, as it was found in previous works with cold-drawn stainless steel in the literature [Wu Y. 2009, Peguet L. 2007, 2009]. It could be due to the stainless steel tested in this thesis did not suffer a high level of cold-drawn process and this process does not produce the sufficient volume of martensite transformed, because of this transformation is the effect that induces changes in the susceptibility to suffer pitting corrosion.

*Temperature influence in high strength stainless steel pitting corrosion process.*

Following the same procedure, the temperature influence has been evaluated. In figure V.10. is represented the charge calculated during pitting corrosion process in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat. +  $\text{KOH}$  0.2M +  $[\text{Cl}^-]$  media at 5, 25 and 50°C. The temperature influence in the pitting corrosion process can be observed. In the first place a decrease in the temperature induces the inhibition of the pitting corrosion process in all the media tested. In contrast, the rise up of the temperature induces pitting corrosion process up to a chloride concentration of 0.5M.

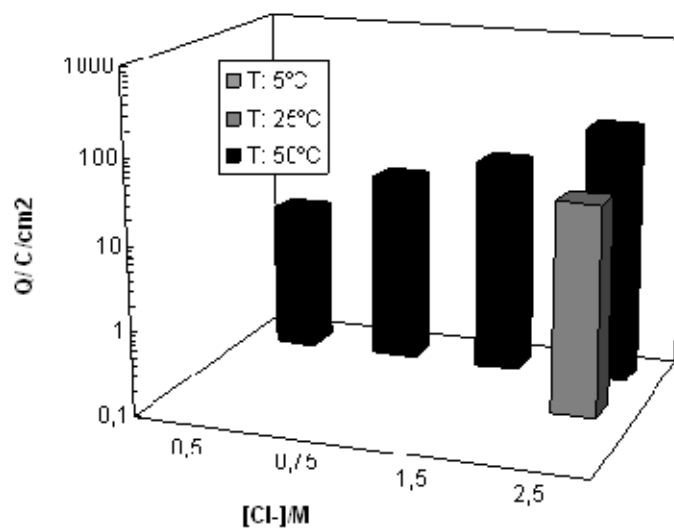
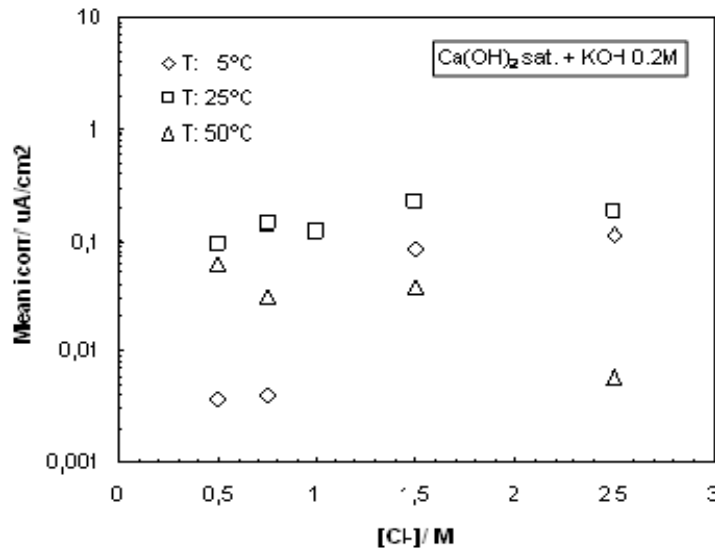


Figure V.10. Electrochemical charge calculated during the pitting corrosion process for high strength stainless steel 1.4436 in alkaline media.

This increase of the pitting corrosion susceptibility could be due to two factors:  
 1) An increase in chloride kinetic energy associated with the increase in the

temperature, making easy the reach of the passive layer, and 2) An increase in temperature reduces the band Gap and hence reduces the voltage necessary to produce the Zener breakdown (electron tunneling).

However, the  $E_{\text{corr}}/i_{\text{corr}}$  tests did not show an increase in the mean current density referred to the test without aggressive due to corrosion process, as it can be observed in figure V.11. In the test performance at 50°C an increase in the  $i_{\text{corr}}$  values has been detected but this increase is not produced by the chloride addition, but is due to the modification of the passive layer, as it was explained in the temperature influence in passivation process, inducing an increase in the conductivity in the passive layer. .



V.11. Normalized mean  $i_{\text{corr}}$  values calculated by the presence of  $\text{Cl}^-$  in High strength stainless steel 1.4436 at different temperatures media.

#### *Mechanical applied stress effect in the pitting corrosion process in high strength stainless steel*

For the purpose of study the variations produced by the application of an external mechanical stress (similar to the real stress of the steels in prestressed structures) in the pitting corrosion resistance of high strength stainless steel, a CV study has been developed when the steels are submitted to 80% ultimate strength level (UTS). The results expressed in electrochemical charge obtained in the three media are

presented in figure V.12. The figure shows the increase of the susceptibility of the steel at 80% of UTS, although this decrease is more important when pH media also decreases. In pH 12.5 media the drop in the critical chloride value is bigger than in other media, registering pitting corrosion up to a chloride concentration of 0.75M. In pH 13.2 media also appear a drop but in this case the critical chloride value is 1.0M. However, in pH 13.5 changes in the susceptibility are not found.

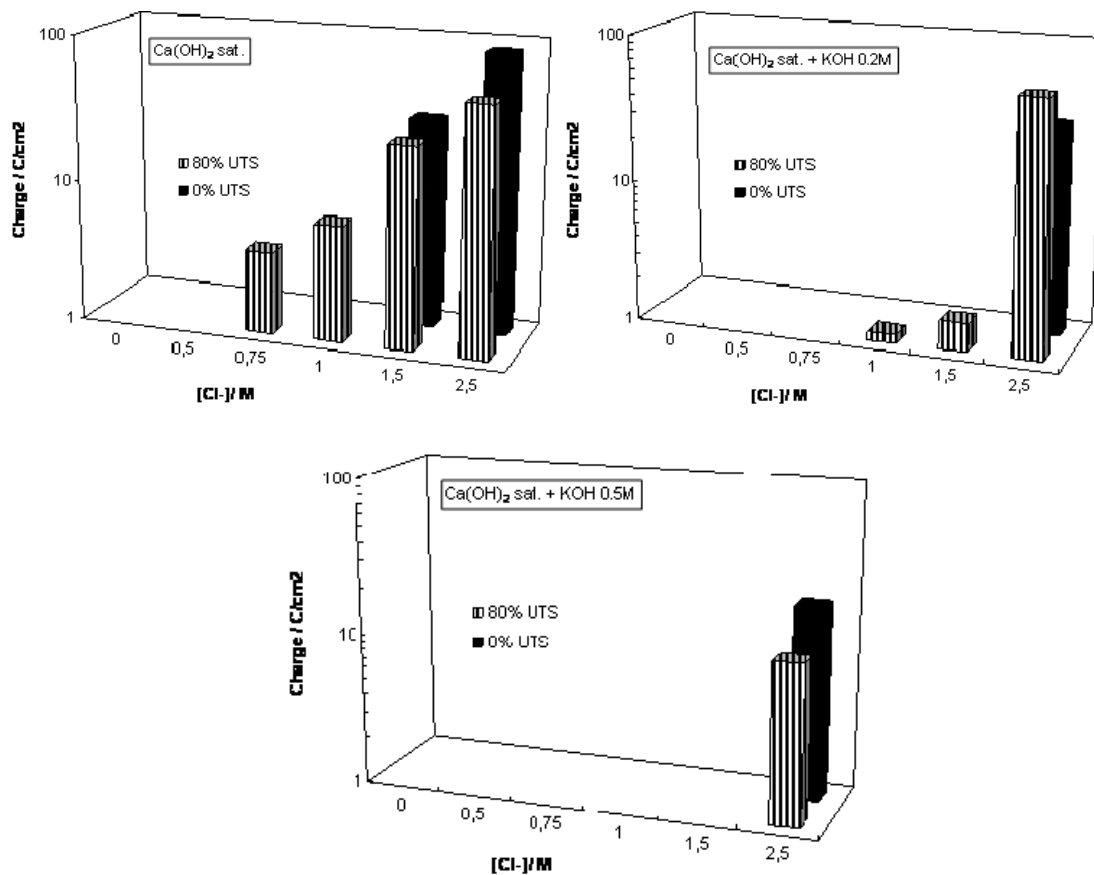


Figure V. 12. Electrochemical charge calculated during the pitting corrosion process for high strength stainless 1.4436 steels in alkaline media at different stress level.

While in high strength stainless steel at 80% UTS exposed to pH 12.5 media appears a gradual increase in the intensity of the process when chloride content increases. When the alkalinity media increases this gradual increase in the intensity is not detect. The intensity of the corrosion process detected at 13.2, in the cases where rise the susceptibility to suffer pitting corrosion process, is lower than the corrosion at



12.5 ( $[\text{Cl}^-]$ : 1.0 and 1.5M). In the cases where pitting corrosion process have been found with and without external mechanical stress there is not a clear difference in the intensity of the process.

According with the experimental results obtained, the mechanical stress influence is higher when the pH media decreases, namely, the mechanical external stress seems induces variations in the passive layer of the high strength stainless steel. The effect of the mechanical stress in the pitting corrosion process has been studied by other authors with similar results [Diegel R.B. 1976, Chastell D.P. 1979, Lennon S.J. 1984], but in these the effect of the pH media has not been considered.

By means of thermodynamic studies [Takahashi M. 1999] an increase in the mobility of the cationic vacancies in semiconductors has been found. This fact implies that when cationic vacancy rate increases, there will be more accumulation of these vacancies in the interface passive layer-metal, inducing the collapse of the passive layer and the beginning of the pitting corrosion process.

The increase of the susceptibility to suffer pitting corrosion process when the pH media decreases and the mechanical stress applied also increase is justified by the less vacancy concentration in the passive layers developed at lower pH and the synergic effect of increase the vacancy electromigration due to the external stress. With this hypothesis the drop in the values of chloride critical concentration are justified when the pH media decreases and the mechanical stress level increases.

### **V.3.2. Pitting corrosion resistance of high strength galvanized steels.**

The experimental results obtained in galvanized corrosion tests are not comparables with the other steels due to the reactivity of the Zn coating is different when it is in contact with alkaline media. While the galvanized coating is dissolved in alkaline media and only when there is a minimum  $\text{Ca}^{2+}$  concentration in the media, the galvanized steel could be passivated by the formation of HZCa layer. In conventional prestressing and high strength stainless steel the own corrosion products in alkaline media have passive properties.

The corrosion susceptibility in galvanized steels has been studied by the same techniques used in the others steels. The CV study has been arise based on the quantification of the galvanized coating loss during the tests, and the calculation of the dissolution rate of the galvanized coating in the several alkaline media polluted with chlorides additions, being the dissolution rate proportional to the electrochemical charge generated during the process. In this discussion only the pH medias where the galvanized steel could be passivated have been taken into account (pH 12.5 and 13.2).

The CV results show an increase in the susceptibility to suffer pitting corrosion process when pH media decreases and a repassivation capacity of the pitting corrosion process when more anodic potential is scanned has been also detected.

Pitting corrosion process in pH 12.5 media up to 0.5M of chlorides has been detected in galvanized steels; however, a repassivation phenomenon has been detected until a chloride concentration of 1.0M. At 1.0m of chlorides the galvanized steel can be repassivated and the lost of the galvanized coating during the CV test has detected, producing the detection of pitting corrosion process in the bare steel. The detection of pitting corrosion process up to a chloride concentration of 0.5M in pH 12.5 media has been also reported by others authors [Videm K 1988, Macias A. 1985, Arenas M.A. 2006] but in theses works the repassivation process there is not detected due to the CV test, due to the CV test has been controller by the current density values, therefore, the reverse potential in the CV test is applied when the intensity value is reached.

As the alkalinity in the media rises up to 13.2 the pitting corrosion process appears when a chloride concentration in the media is 2.5M, although in this case the repassivation process also takes place.

The CV studies have allowed evaluating the beginning of pitting corrosion process in  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  values taking as corrosion process where the pitting corrosion process can not be passivated and corrosion in bare steel is detected (figure IV.90). The critical chloride threshold value is  $\text{Cl}^-/\text{OH}^- = 20$ .

The results by  $E_{\text{corr}}/i_{\text{corr}}$  test show the passivation process in galvanized steel during 30days when the galvanized steel was exposed a maximum chloride content of

1.0M, equivalent to a  $\text{Cl}^-/\text{OH}^- = 10$ . Similar corrosion resistance has been found by others authors in the literature [Macias A. 1990]

Even taking into account the limitation of the use of galvanized steel in pH media over 13.2, in the media where it is passivated, the galvanized steel presents a high pitting corrosion resistance comparing with conventional prestressing steels. Due to its high resistance these steels can be used as alternative material to conventional prestressing steels.

#### *Temperature influence in pitting corrosion process in high strength galvanized steels.*

The temperature influences in galvanized steel exposed to chloride alkaline media has depended on the composition of the media. The  $i_{\text{corr}}$  measures calculated in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat. +  $[\text{Cl}^-]$  ( $\text{pH}_{5^\circ\text{C}}:13,5$   $\text{pH}_{25^\circ\text{C}}:12,6$   $\text{pH}_{50^\circ\text{C}}:11,6$ ), do not show a special dependence with the temperature. In the three media the galvanized steels present metastable pits, which are repassivated through the exposure time. This similarity in the corrosion process has been corroborated by the coating loss values.

Tests performed in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat +  $\text{KOH}$  0.2M +  $[\text{Cl}^-]$  at  $50^\circ\text{C}$  induces the developed of high amount of metastable pits, although are also repassivated, indicating that the temperature induces a high activity in corrosion process but it is not so high to develop pitting corrosion process in the bare steel.

In spite of the temperature variations influence in the pitting corrosion process, the galvanized steel is able to passivate in the alkaline media tests until a chloride concentration of 1.0M

#### **V. 4. Comparative analysis of the three high strength steels.**

The corrosion results obtained by the different electrochemical techniques are summarized en table 1. The corrosion behaviour has been classified according with the occurrence of corrosion in the several tests. The colours code used are:

	Corrosion
	Corrosion detect by one technique
	No corrosion
	No tested by $i_{corr}$ technique

Table 1. Result summary of corrosion test. Color: Black, corrosion found in all techniques. Grey, corrosion found only in one technique. White, no corrosion.

	Conv. Pres. St.			H. Str. Stainles St.			H. Str. Galv. St.		
Cl <sup>-</sup> /M	12.5	13.2	13.5	12.5	13.2	13.5	12.5	13.2	13.5
0.01									
0.03									
0.05									
0.1									
0.2									
0.5									
0.75									
1.0									
1.5									
2.5									

The summary shows the good corrosion behaviour of the alternative high strength steels with respect to the conventional prestressing steels, so theses steels will increase the durability of the structures in chloride environments. As it can be observed in table 1, the use of high strength galvanized steels are conditioned by the alkalinity of the media ( $Ca^{2+}$  content).

## **V.5. Stress Corrosion Cracking (SCC) and of Hydrogen Embrittlement (HE) in the alternatives high strength steels.**

Once the good properties against corrosion of the steels alternatives to the prestressing conventional ones have been proven, this section deals with the specific problems that can affect these steels when they are submitted to external mechanical stress similar to those existing in the service prestressed structures under an active corrosion process.

### **V.5.1. Hydrogen Embrittlement in high strength galvanized steels.**

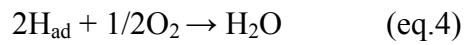
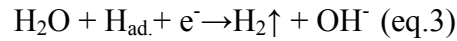
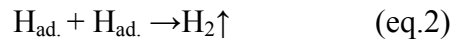
The limitation in the use of high strength galvanized steels in direct contact with cementitious materials lies in the risk of suffering HE phenomena due to the hydrogen evolution prior to the steel passivation. For delimiting the risk scenarios where the HF phenomenon can be exist, several parameters have been evaluated, such as the pH media and the exposure time to this media, the thickness of the galvanized coating and the mechanical charge level. Due to the occurrence of the HF phenomenon entails a decrease in the mechanical properties of the steel, the influence of the commented parameters in the risk of suffer from HF has been evaluated according to the decrease in the mechanical properties of the.

Both the influence of the alkalinity of the media and the exposition time to this media have been evaluated using  $E_{\text{corr}}/i_{\text{corr}}$  measurements when the steel was submitted to 80% UTS. Therefore, the hydrogen generated can be quantified as well as the galvanized coating loss during the exposure time to the different alkaline media. As it has been shown in the description of the results, the galvanized steels can be exposed to embrittlement phenomena when they have a slow layer thickness ( $\approx 35\mu\text{m}$ ) and they are in a media with a pH of 13.5 from the beginning in which the insulated passive layer previously commented is not formed, that can even produce reductions up to the 30% in the steels deformation.

The most important risk of suffer from embrittlement processes has been found in media where the steel is not passivated due to the low  $\text{Ca}^{2+}$  concentration in the

solution, as the hydrogen evolution in this media is constant during the dissolution of the galvanized layer.

The mechanism proposed in the literature for the galvanized steel with respect to the HE process follows the equations 1-5 [Riecke 1979], being the last reaction (eq. 5) the original cause of the embrittlement processes:



This mechanism determines that some of the hydrogen generated can be absorbed in the galvanized coating surface and from this surface it can diffuse inside the coating toward the base steel, it can be trapped in the iron lattices [Castellote M. 2007, Sánchez J. 2008]. When a maximum hydrogen cumulative concentration is achieved inside the metallic lattice, the critical embrittlement conditions that affect the mechanical properties of the steels are achieved.

The higher the length of the hydrogen evolution stage, the higher the risk of HE phenomenon in the galvanized steel, increasing this risk when the alkalinity of the media increases. Other synergy effect that induces the HE occurrence is the coating galvanized loss, due to the coating gives protection against the hydrogen diffusion towards the steel [Yamaoka H.J. 1988].

It has been found that it is needed a continuous exposure to an alkaline media (pH=13.5) with hydrogen evolution for 48 hours, for developing EH processes in galvanized tendons with a layer of 35µm. These conditions imply a volume of generated hydrogen of 1130ml/100g and a galvanized layer loss around 14µm; both values have been calculated theoretically considering the  $i_{\text{corr}}$  measurements.

The results of the tests for measuring the accumulative hydrogen inside the tendons show that there is hydrogen content of 32ml/100g in the sample in those cases that suffer from embrittlement. Although this method gives qualitative results, it has been determined that less than a 5% of the hydrogen generated goes into the steel.

The effect of the galvanized coating thickness has been evaluated in a tendon with a galvanized coating of 145 $\mu$ m and any HE phenomena were detected after the break.

As the same exposure time and the same media were used in both galvanized steels, this implies that the critical conditions determined for the tendon with a 35 $\mu$ m coating are not the same when the coating thickness increases. The hydrogen volume data determined by means of volumetric tests give a value of 7ml/100g of sample in the steels with the highest galvanized coating, that is, almost a fifth of the value determined in the steels with the lower galvanized layer. Although in both cases the galvanized coating loss is the same, this coating loss only represents a 9% of the total layer thickness, but a 40% in the case of the galvanized steel with the lower coating. These results confirm that the galvanized coating not only gives protection against corrosion, but also acts as a barrier, preventing the hydrogen diffusion towards the steels and avoiding the development of HE processes, as it has been also proposed by other authors [Yamaoka H.J. 1988].

Regarding the influence of the charge level which the steel is submitted, in the risk of suffer from HE, the results indicate that the HE processes are easily developed when the steel is submitted to 80% of its ultimate tensile (elastic zone). Once the elastic zone of the steel is left, the steel does not show HE signs. This could be due to in the plastic zone of the steel, the deformation could produce an increase in the dislocations numbers and several defects where the hydrogen can remain caught in the steel instead of in the metal lattice of the steel.

In the literature some studies suggest that the steels plastically deformed show less susceptibility in the HE development as a result of the dislocations, vacancies and defects produced during the process [Oriani 1984, Harpens 1991].

Considering the results obtained in the alkaline media that simulate the concrete pore solution, it can be concluded that HE process are only produced when the steel is exposed to media with a pH of 13.5, with long times of hydrogen evolution with active corrosion of the coating, being the risk of corrosion higher the fewer the galvanized coating thickness is.

In the literature there are some experiences with galvanized steel [Raharinaivo A. 1975, Branchet 1977, Branchet 1981] that have shown that the passivation of galvanized steels in contact with concrete is generated during the first hours (8-10hours) in contact with the media; moreover the resistivity found in the concrete decreases the intensity of the corrosion processes. This would indicate that if the steel has a galvanized layer thickness of 145 $\mu\text{m}$ , the risk of suffer embrittlement phenomena is almost inexistent, even when a rise in the pH takes place, the passive layer formed is not dissolved and it keeps the galvanized coating isolated [Santos P. 1986, Andrade C. 2004].

Although these tests are preliminary and it is needed make real tests in direct contact with concrete or grouts, the galvanized steels are not susceptible of suffering from HE when they have a high galvanized coating and the pH of the exposure media is not higher than 13,3 when the contact takes place.

### **V.5.2. Stress Corrosion Cracking (ECC) and Hydrogen Embrittlement (HE) in high strength stainless steels.**

#### **V.5.2.1. Study of the HE risk in high strength stainless steels.**

The conventional prestressing steels are sensitive to develop HE phenomena [Nürnberg U. 2001, Wang M. 2006, Wang M. 2007]. This is due to the hydrogen easily diffuses inside the steel and it can be caught inside the metal lattice of the steel. This caught hydrogen can be detected using neutron diffraction techniques [Castellote M. 2007].



The austenitic stainless steel shows a higher resistance against these phenomena due to the hydrogen diffuses more slowly and it is dissolved inside the steel lattice without being trapped. However, as it has already commented in the present document, the cold drawn austenitic stainless steels can suffer from martensitic transformation processes. This transformation can generate a susceptibility increase for suffering embrittlement processes due to the hydrogen has more ease of keeping caught in the martensitic lattice [Wang M. 2006, Wang M. 2007].

For assessing if the martensite found in the studied steel 1.4436 has been enough for increasing the HE risk, two types of test have been carried out: 1) the standard method FIP and 2) cathodic polarization method, using potentials in the hydrogen evolution range ( $E < -1000\text{mv}$  vs. ECS).

Firstly, the FIP method was followed. This method consists of expose the steel submitted to 80% of its ultimate tensile up to break, to an ammoniac thiocyanate media (20% by weight) at 50°C. The susceptibility to embrittlement is evaluated considering the break detection time, and some studies have demonstrated that the conventional prestressing steels with a break time shorter than 5 hours are susceptible to develop HE [Nürnberg U. 2001].

In the FIP test made using the high strength stainless steel 1.4436, the break was not detected during the length of the test (500 hours), so this steel exceeds the limit defined for the HE susceptibility evaluation in more than two orders of magnitude, indicating its high resistance against this phenomena type. This result would indicate that the martensitic transformation detected in the material characterization has not been high enough to reduce the good properties of the austenitic steels against HE, as it has been shown in other stainless steels that have suffered from martensitic transformation [Hardie D. 1990, Wu Y. 2009, Tsay L.W. 2007, Alonso M.C. 2010].

In order to know if the hydrogen has achieved stay trapped in the steel lattice, the same steel exposed to the FIP test during 500 hours was broken inside the thiocyanate media using slow strain rate, showing a 50% decrease in the steel ductility. The surface of fracture shows HE signs, with a fragile break and dominating the transgranular break type.

The apparition of embrittlement phenomena when the break test is made inside the media, indicates that, although the hydrogen concentration inside the steel is not high enough for classifying the steels as a steel susceptible to HE, some hydrogen has been absorbed inside the material. This hydrogen could have preference of be absorbed and trapped in the martensitic zones of the steel, being these zones the generators of the transgranular break observed. A possible mechanism that can explain the absorption and subsequent embrittlement of the steel is shown in figure V.13. This mechanism has taken into account the result published in the literature using other high strength stainless steel types and also increasing the martensitic phases content as a result of the cold drawn process [Wu Y. 2009, Alonso M.C. 2010]:

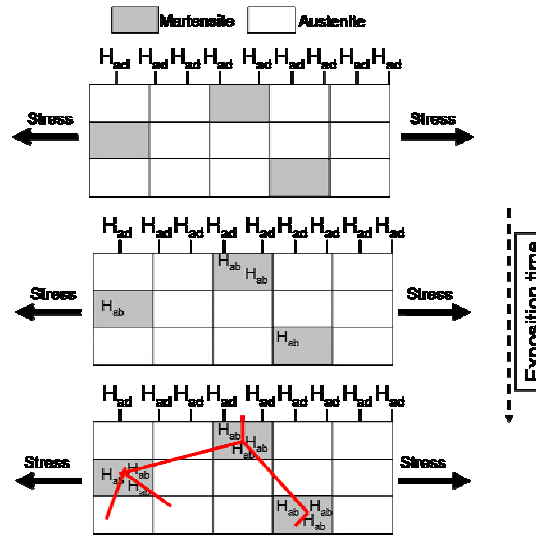


Figure V.13. Schematic model of hydrogen embrittlement in high strength stainless steel 1.4436.

As it is shown in figure V.13., the hydrogen adsorbed in the surface will diffuse through the steel up to achieve the martensitic regions of the steel, since it is in this region where the hydrogen is easily caught. The fracture propagation, as a result of the external charge applied, will be connecting the embrittlement areas by the accumulative hydrogen. The fracture can even cross the austenitic areas, as it has been already observed in the transgranular fracture of the steel.

The FIP test is a good method for evaluating the embrittlement susceptibility of the steels and it is not reproduce the real conditions of the steel service life where the

HE process takes place. For analyzing in a more accurate way the HE process in the stainless steel 1.4436, a cathodic polarization test has been also done in the steel (E: -1050mV vs. ECS) during the realization of a slow strain rate test, assuring that using potential a generation of hydrogen in the steel surface is carried out. By means of this test, no HE signs have been detected in the steel tested, not showing a reduction in the mechanical properties but showing a fracture type totally ductile, determining that this steel has a very good resistance against HE processes.

Considering the obtained results using both methods, the stainless steel 1.4436 cannot be classified as sensitive to HE processes as its austenitic structure gives a good resistance against this process. However, the test have shown that although the steel exceed the durability limits of the FIP test, areas susceptible to HE processes can be generated in this steel due to the martensitic transformation occurred in the stainless steel during the cold drawn process, increasing the susceptibility to suffer from HE processes the higher the content of martensite in the steel.

#### **V.5.2.2. Risk of suffer from SCC induced by chloride ions in high strength stainless steels study.**

The evaluation of the risk of suffer from SCC processes induced by chloride ions has been made using a method commonly employed in this types of studies, that is based on the anodic polarization of the steel in a media with a pH 13.2 and with chloride ions presence, during a slow strain rate test ( $10^{-7}\text{s}^{-1}$ ). The detection of the polarization critical potential where the pitting corrosion can be produced has been made by means of CV choosing a potential value of +350mV vs. SCE. This test is based on that developed by Parkins with the objective of reproduce in a more realistic way the situation during the SCC process in the prestressed structures [Parkins R.N. 1982, Caballero 1986, Alonso M.C. 1988, 1989, 1993]

In the SCC tests, the obtained results show that the media polluted with a chloride ion concentration of 0.5M can develop SCC phenomena. The higher chloride ions concentration in the solution the higher intensity of the corrosion process is. In the end, a massive corrosion that generates a rapid consume of the steel section, except with a 0.75M concentration where the embrittlement of the steel has not been detected.

The SCC takes place in the stainless steel 1.4436 only if the generated corrosion process is active. So the pitting corrosion process must produce a minimum intensity in the steel. If this minimum current density is not achieved, the SCC does not advance inside the pitting, occurring the cracking arrest process as it has been found in other studies [Acha M. 1993, Sánchez J. 2009].

The embrittlement occurrence in an anodic potential so high informs about the high resistance of the stainless steel 1.4436 against the SCC processes induced by chloride. Considering the durability of the steel against the SCC processes induced by chloride ions, this test type under polarization only informs about the specific potential circumstances and the specific chlorides concentrations where the SCC process can take place, but it does not take into account neither the time needed nor the minimum concentration and the induced damage that the steel can withstand before suffer from SCC.

In this work, a new test methodology has been proposed. This methodology analyses the minimum damage that can generate SCC failure induced by the media that can be resisted by the steel, evaluating the intensity of the pitting corrosion process using the electrochemical charge determination.

This is the followed methodology:

1. Induce the damage by means of pitting corrosion induced by chloride ions using CV in the stainless steels submitted to a mechanical charge 80% UTS.
2. Quantify the damage produced by the pitting processes using the electrochemical charge.
3. Make slow strain rate tests outside the media in order to know the minimum damage level that can be resisted by the steel without suffering from embrittlement phenomena, evaluating the reduction in the mechanical properties of the steel.

The obtained results in the high strength stainless steel type 1.4436 show that it is necessary a charge level between 10-80 C/cm<sup>2</sup> for assuring that the SCC phenomenon

takes place (as it is shown in the figure V.14) from a critical pitting corrosion process in the steel. The breaks of those steels where this electrochemical charge range was achieved show a fragile fracture with hardly reduction in the break area, indicating the presence of embrittlement in the steel.

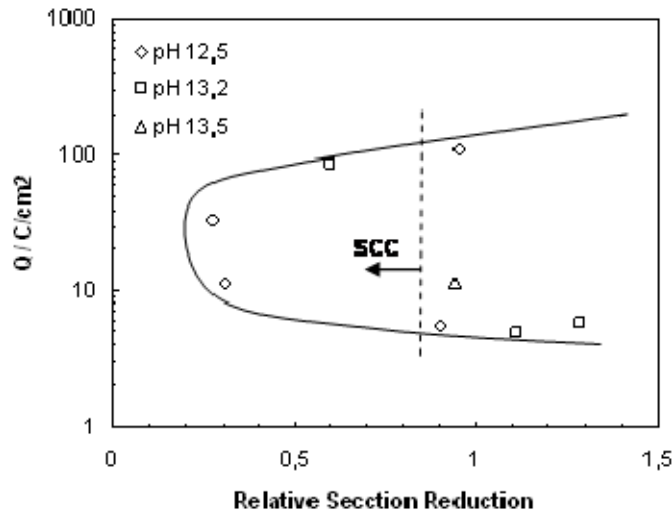


Figure V.14. Electrochemical charge level needed for SCC development.

This electrochemical charge level informs about the intensity of the corrosion process needed to produce SCC without take into account the exposure media composition. From a durability point of view, this charge value of the corrosion process will be easily reached when the pH media decreases and the chloride ion content increases, since the lower the pH media, the less resistance is the passive layer against the chloride ion, as it has been already commented in the section about the pH influence in the pitting corrosion.

This electrochemical charge level is specific for the stainless steel 1.4436 with this diameter. If the same steel but with a higher diameter was considered, the charge needed would be proportional to the diameter increase, as the intensity damage should be higher.

Due to the steel break has been made using a high rate (5MPa/s) is difficult to obtain information about the mechanism of the SCC process suffered by the steel. For knowing the role of the hydrogen, slow strain rate tests should be made. According to

other works [Hardy 1990] and the own experience of the present work, it can be sensed that the hydrogen generated during the pitting process could diffuse towards the steel and it can be caught in the martensitic areas detected in the microstructure of the steel inducing embrittlement phenomena.

Taking into account the obtained results, it can be concluded that the steel has a high resistance to SCC induced by chloride ions and its susceptibility to suffer from this type of damage increases when the pH of the exposure media decreases as well as the chloride ions concentration. In the specific case of the stainless steel 1.4436 of 3,5mm, the development of damage around  $10 \text{ C/cm}^2$  is needed for assuring the SCC process occurrence.

## VI. CONCLUSIONS.

The work developed during this doctoral thesis has been raised on the durability study of two kinds of high strength steels alternative to conventional prestressing steels. The experimental program has been focused on the study of the objectives proposed to study the corrosion behaviour in alkaline media of the alternative high strength steels to use them as reinforcement in prestressed structures.

### General conclusions:

1. The high strength stainless and galvanized steels have shown higher resistance against pitting corrosion process induced by chloride ions than the conventional prestressing steels.
2. High strength stainless steels have showed a high resistance to suffer hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking processes.
3. High strength galvanized steels present a good resistance to hydrogen embrittlement phenomenon except in the specific alkaline media and with low galvanized coat thickness.
4. An method for evaluate the damage caused by pitting corrosion process by cyclic voltammetry has been proposed. This is based on the determination of electrochemical charge generated during the pitting corrosion process; this method is more rigorous and has less uncertainty than the conventional evaluating methods based on the critical pitting and repassivation potentials determination.

### Specific conclusions.

#### *In relation with conventional prestressing steel.*

1. Conventional prestressing steel presents a passive behaviour in the pH media studied in this study. A conductivity increment in the passive layer has been detected when the alkalinity of the media rises up, that could be associated to a different passive layer composition.

2. With regard to the corrosion behaviour, the conventional prestressing steels have showed high susceptibility to suffer pitting corrosion process induced by chloride ions. A critical chloride threshold value of  $Cl^-/OH^-$ : 0.01 has been detected for un-passivated steels and it rises to 0.1 when the steel is pre-passivated.

*In relation with high strength stainless steel.*

1. High strength stainless steel also presents a passive behaviour in contact with alkaline media. A conductivity increment when the alkalinity media increases has also been detected. In this steel the conductivity increment has not been detected in the passive plateau but in the transpassive region. This increment also informs about the different composition of the passive layer growth at different alkaline media.
2. An increment in temperature media induces higher current density values in steady-state, indicating a high temperature influence in the passive layer growth.
3. The application of external mechanical stress of 80% of maximum stress has not showed substantial changes in the stainless steel passivation process.
4. High strength stainless steels have showed a high resistance to pitting corrosion process induced by chlorides ions, finding a critical chloride threshold  $Cl^-/OH^- > 15$ . An increase in the susceptibility to pitting corrosion process when pH media decreases has been detected. The more conductive passive layers are the most resistant against the chloride attack.
5. The temperature increment induces an increment in the susceptibility to develop corrosion process. This increase in the susceptibility is higher when the alkalinity media decreases.
6. The external mechanical stress application (80% maximum stress) also induces an increase in the susceptibility to suffer pitting corrosion process, which is higher when the alkalinity media decreases.
7. High strength stainless steel has showed a high resistance to suffer hydrogen embrittlement process. The martensitic zones detected in its microstructure are not sufficiently higher in order to increase the susceptibility to suffer hydrogen embrittlement process.



8. From potentiostatic test developed in chloride alkaline media, it has concluded that stress corrosion cracking is produced when a potential of +350mV vs. SCE has been applied, although the dispersion in this test is high.
9. By means of the methodology developed in this thesis based on the generation of damage controlled by cyclic voltammetry technique, a range of 10-80 C/cm<sup>2</sup> has been determined to assure that stress corrosion cracking takes place in the steel. This damage is easily developed in lower alkaline media and with high chloride concentration.

*In relation with high strength stainless steel.*

1. A critical calcium concentration in the alkaline media in order to develop passivation process and stop the hydrogen evolution process has been corroborated in galvanized steels.
2. Isolate properties in the passive layer growing in pH 12.5 and 13.2 media have been detected, isolating the galvanized steel to the alkaline media.
3. Temperature variation has an influence in the passive layer formation as long as the changes of its influence in the composition media. If the rise in temperature does not reduce the calcium content under the critical calcium concentration in solution, the galvanized steel reaches the passivation state.
4. An external mechanical stress application prolongs the passivation process due to the micro-cracking generated in the galvanized coating during the mechanical stress applied process.
5. A repassivation behaviour of the pits induced in chloride alkaline media has been detected in galvanized steels. On the other hand an increase in the pitting corrosion resistance has been found when the pH increases. The critical chloride threshold presented by this steel was  $Cl^-/OH^-=10$  in the pH ranges from 12.5 to 13.2.
6. An increase in the pitting corrosion process activity has been detected when temperature media increases.
7. Under certain circumstances, the hydrogen generated in the galvanized surface could cross the galvanized coating and contribute to the hydrogen embrittlement risk.

8. The galvanized thickness is a critical parameter in order to prevent hydrogen embrittlement process due to the coating acts as a barrier against the hydrogen penetration towards the bare steel.
9. A higher susceptibility to suffer hydrogen embrittlement process when galvanized steels are submitted to external stress in the range of the elastic zone than in plastic zone has been detected. This phenomenon has been associated to the dislocation and defect generation in the plastic zone, where the hydrogen could be trapped and does not induce hydrogen embrittlement process.